

**ATIKSULARDAKİ KADMIYUM(II) VE NİKEL(II)  
İYONLARININ TEKLİ VE İKİLİ KARIŞIMLARININ  
KİTOSANA, KİLE VE KİTOSAN-KİL KOMPOZİTİNE  
ADSORPSİYONUNUN KESİKLİ VE SÜREKLİ  
SİSTEMLERDE İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF SINGLE AND  
BINARY MIXTURES OF CADMIUM(II) AND NICKEL(II)  
IONS IN WASTEWATERS ON CHITOSAN, CLAY AND  
CHITOSAN-CLAY COMPOSITE IN BATCH AND  
CONTINUOUS SYSTEMS**

**KAZIM SEZER**

**PROF. DR. ZÜMRİYE AKSU**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2015

**Kazım SEZER'in** hazırladığı “**Atıksulardaki Kadmiyum(II) ve Nikel(II) İyonlarının Tekli ve İkili Karışımlarının Kitosana, Kile ve Kitosan-Kil Kompozitine Adsorpsiyonunun Kesikli ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALI**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nurdan SARAÇOĞLU

Başkan

.....

Prof. Dr. Zümriye AKSU

Danışman

.....

Prof. Dr. Deniz TANYOLAÇ

Üye

.....

Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

Üye

.....

Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR

Üye

.....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

16/06/2015

KAZIM SEZER

## ÖZET

### ATIKSULARDAKİ KADMIYUM(II) VE NİKEL(II) İYONLARININ TEKLİ VE İKİLİ KARIŞIMLARININ KİTOSANA, KİLE VE KİTOSAN-KİL KOMPOZİTİNE ADSORPSİYONUNUN KESİKLİ VE SÜREKLİ SİSTEMLERDE İNCELENMESİ

**Kazım SEZER**

**Doktora, Kimya Mühendisliği Bölümü**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zümriye AKSU**

**Haziran 2015, 156 sayfa**

Bu tez çalışmasında, özellikle endüstriyel kaynaklı atıksularda bulunan kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının sırasıyla kitosana, kile ve kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonu kesikli ve sürekli dolgulu kolon sistemlerde incelenmiştir.

Çalışmada öncelikle kitosan ve montmorillonit kili değişik oranlarda karıştırılarak farklı bileşimlerde kompozit adsorbentler elde edilmiş ve bunlardan kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarını en yüksek kapasiteyle adsorplayan adsorbent çalışma adsorbenti olarak seçilmiştir. 45:55 (w:w) kitosan:kil oranına sahip en iyi adsorpsiyon kapasitesini gösteren kompozit adsorbent kitosan ve kilin yanında kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanılmıştır.

Kesikli sistemde yapılan deneysel çalışmalarda öncelikle kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının her bir adsorbente adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiş ve her bir adsorpsiyon sistemi ve her bir metal iyonu için çalışma pH'ı 6.0 olarak bulunmuştur. Her bir metal iyonu-adsorbent sistemi için başlangıç metal iyonu derişiminin 200 mg/L'ye artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, adsorpsiyon veriminin ise azaldığı saptanmıştır. Kitosan, kil ve kitosan-kil kompozit adsorbentlerin kadmiyum(II) ve nikel(II) adsorpsiyonunda kullanılması ile elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasite değerleri sırasıyla 53,33 mg Cd<sup>2+</sup>/g, 47,17 mg Ni<sup>2+</sup>/g, 17,57 mg Cd<sup>2+</sup>/g, 16,14 mg Ni<sup>2+</sup>/g, 32,56 mg Cd<sup>2+</sup>/g, 29,13 mg Ni<sup>2+</sup>/g, olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon dengesinin matematiksel olarak tanımlanmasında her bir metal iyonu-

adsorbent sistemi için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmış ve Langmuir modelinin tüm metal iyonu-adsorbent sistemlerini daha iyi tanımladığı gözlenmiştir. Bütün metal iyonu-adsorbent sistemlerinde adsorpsiyon kinetiğinin en iyi ikinci derece kinetik modele uyduğu görülmüştür. Her bir metal iyonu-adsorbent sistemi için derişime bağı olarak dış taraf kütle aktarım katsayıları ve iç difüzyon hız sabiti değerleri de saptanmıştır.

Kesikli sistemdeki çalışmaların ikinci kısmında kadmiyum(II)-nikel(II) karışımlarının kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda bileşenlerden birinin derişimi sabit tutulup diğerinin derişimi değiştirilerek, birinci bileşenin ikinci bileşenin adsorpsiyon kapasitesini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Ortamdaki kadmiyum(II) varlığı nikel(II) adsorpsiyonunu artırırken (sinerjik etki), nikel(II) varlığı kadmiyum(II) adsorpsiyonunu azaltmıştır (antagonistik etki).

Kitosan-kil kompozit adsorbentle tekli ve ikili metal iyonu karışımlarıyla gerçekleştirilen dolgulu kolon çalışmalarında, öncelikle 100 mg/L kadmiyum(II) besleme derişiminde akış hızının kolon kapasitesine etkisi araştırılmış ve 1,2 mL/dk akış hızında en yüksek kolon kapasitesi ve kolon performansı değerleri bulunmuştur. Kolondaki diğer tüm çalışmalar bu akış hızında gerçekleştirilmiştir. Bu akış hızında her bir metal iyonunun besleme derişiminin 200 mg/L'ye kadar artırılmasıyla, dengede ve toplam adsorplanan miktarların arttığı, kolon verimliliğinin ise azaldığı gözlenmiştir. Her bir bileşen için kolon kırılma eğrilerinin tahmin edilmesi ve kinetik sabitlerin bulunması için Adams-Bohart (veya Wolborska), Thomas ve Yoon-Nelson modelleri deneysel verilere uygulanmış, son iki modelin deneysel kırılma eğrilerini daha iyi tahmin ettiği gözlenmiştir. Kadmiyum(II)-nikel(II) ikili karışımlarının kitosan-kil kompozitine dolgulu kolon adsorpsiyonunda kesikli sistemdekine benzer olarak ortamdaki kadmiyum(II) varlığı nikel(II) adsorpsiyonunu artırırken (sinerjik etki), nikel(II) varlığı kadmiyum(II) adsorpsiyonunu azaltmıştır (antagonistik etki).

Kesikli sistemde adsorpsiyon işleminden sonra kitosan-kil kompozitinin tekrar kullanılabilirliğini araştırmak üzere yapılan desorpsiyon çalışması elde edilen kompozit adsorbentin tekrar kullanılabilceğini göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler :** Atıksu, ağır metal, kadmiyum(II), nikel(II), kadmiyum(II)-nikel(II) karışımı, adsorpsiyon, kesikli sistem, sürekli dolgulu kolon, kitosan, kil, kompozit.

## **ABSTRACT**

# **INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF SINGLE AND BINARY MIXTURES OF CADMIUM(II) AND NICKEL(II) IONS IN WASTEWATERS ON CHITOSAN, CLAY AND CHITOSAN-CLAY COMPOSITE IN BATCH AND CONTINUOUS SYSTEMS**

**Kazım SEZER**

**Doctor of Philosophy, Department of Chemical Engineering**

**Supervisor: Prof. Dr. Zümriye AKSU**

**June 2015, 156 pages**

In this dissertation the adsorption of single and binary mixtures of cadmium(II) and nickel(II) ions, especially present in industrial wastewaters on chitosan, clay, and chitosan-clay composite was investigated in a batch and continuous packed bed column.

In this study firstly composite adsorbents were obtained by mixing of chitosan and montmorillonit clay in different ratio and the one which had maximum adsorption capacity for cadmium(II) and nickel(II) ions was selected as working adsorbent. Best yield composite adsorbent 45:55 (w:w) chitosan:clay was used together with chitosan and clay in the adsorption of cadmium(II) and nickel(II) ions as adsorbent.

In batch system studies firstly the effect of initial pH on the adsorption capacity of cadmium(II) and nickel(II) ions for each adsorbent was investigated and working pH was determined as 6.0 for each adsorption system and metal ions. For each metal ion-adsorbent system it was observed that adsorption capacity increased and adsorption yield decreased with increasing initial metal ion concentration up to 200 mg/L. Maximum adsorption capacity of chitosan, clay and chitosan-clay composite in cadmium(II) and nickel(II) adsorption was found as 53,33 mg Cd<sup>2+</sup>/g, 47,17 mg Ni<sup>2+</sup>/g, 17,57 mg Cd<sup>2+</sup>/g, 16,14 Ni<sup>2+</sup>/g, 32,56 Cd<sup>2+</sup>/g, 29,13 Ni<sup>2+</sup>/g respectively.

Langmuir, Freundlich adsorption models were used to define adsorption equilibrium mathematically and it was observed that Langmuir model correlated all metal ion-adsorbent systems. For all metal ion-adsorbent systems it was concluded that second order

adsorption model correlated the adsorption kinetics. For each metal ion-adsorbent system external mass transfer coefficients and internal diffusion rate constants were determined depending on the initial concentration.

In the second part of batch system adsorption of cadmium(II)-nickel(II) binary mixtures onto chitosan-clay composite it was investigated how the first component affects the second's adsorption capacity by the concentration of one of the components keeping constant while the other's changing. The existence of cadmium(II) increased the nickel(II) adsorption (synergistic effect), whereas the existence of nickel(II) decreased the cadmium(II) adsorption (antagonistic effect).

In packed bed column studies adsorption of single and binary mixture metal ion onto chitosan-clay composite firstly at the 100 mg/L cadmium(II) feeding inlet concentration effect of flow rate on the column capacity was investigated and maximum capacity and performance values of column were obtained at 1,2 mL/min flow rate. All other studies in the column was performed at this flow rate. At this flow rate for both components, it was observed that equilibrium and total adsorption capacity increased while performance of column decreased with increasing feeding inlet concentration up to 200 mg/L. Adams-Bohart (or Wolborska), Thomas, and Yoon-Nelson models, were applied to column data in order to determine the column kinetic constants and to predict breakthrough curves. It was observed that last two model predict breakthrough curves better. In the packed bed column adsorption of cadmium(II) and nickel(II) binary mixtures onto chitosan-clay composite, like batch system existence of cadmium(II) increased the nickel(II) adsorption (synergistic effect), whereas the existence of nickel(II) decreased the cadmium(II) adsorption (antagonistic effect). After the adsorption process, to determine the reusability of the chitosan-clay composite desorption studies also were made and it was shown of reusability of composite.

**Keywords:** Wastewater, heavy metal, cadmium(II), nickel(II), cadmium(II)-nickel(II) mixture, adsorption, batch system, packed bed column, chitosan, clay, composite.

## TEŞEKKÜR

Bu araştırma konusunun belirlenmesinde, tezin yürütülmesinde ve tüm çalışmalarında önder olan sayın hocam Prof. Dr. Zümriye AKSU'ya,

Her türlü imkanından yararlandığım Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü ve çalışanlarına,

Laboratuvar çalışmalarımnda, destek ve yardımlarını esirgemeyen Ulusal Gıda Referans Laboratuvar Müdürlüğü'ne ve çalışma arkadaşlarıma,

Yardımlarına ihtiyaç duyduğum her konuda hep yanımda olan değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Pınar Kodal ve Arş. Gör. Hande Günan'a,

Son olarak tez çalışmam süresince her zaman büyük destek aldığım eşim Özlem SEZER'e ve aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.



# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
ÇİZELGELER .....	xi
ŞEKİLLER .....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xxiv
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Su Kirliliği ve Atıksular .....	3
2.2. Ağır Metaller .....	4
2.2.1. Ağır Metallerin Çevreye ve Canlılara Etkileri .....	5
2.2.2. Tez Çalışmasında Kullanılan Ağır Metaller .....	7
2.2.3. Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri .....	11
2.2.3.1. Kadmiyum(II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri .....	13
2.2.3.2. Nikel(II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri .....	14
2.2.3.3. Kadmiyum(II) ve Nikel(II) Kirliliğini Birlikte İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri .....	14
2.3. Adsorpsiyon .....	14
2.3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri .....	15
2.3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler .....	16
2.4. Adsorbentler .....	18
2.4.1. Kitosan .....	19
2.4.2. Kil Çeşitleri ve Özellikleri .....	22
2.4.2.1. Montmorillonitin Kimyasal Yapısı ve Özellikleri .....	25
2.4.3. Kompozitler .....	26
2.4.3.1. Polimerik NanoKompozitler .....	26
2.4.3.2. Polimer-Kil Nanokompozit Çeşitleri ve Hazırlama Yöntemleri .....	27
3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI .....	30
3.1. Kesikli Sistem .....	30

3.1.1. Tek ve İki Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon ve Denge Adsorpsiyon Kapasiteleri .....	30
3.1.2. Tek ve İki Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon ve Toplam Adsorpsiyon Verimi...	30
3.1.3. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi .....	31
3.1.3.1. Tek Bileşenli Sistemde Adsorpsiyon Denge Modelleri .....	31
3.1.3.2. İki Bileşenli Sistemde Adsorpsiyon Denge Modelleri .....	33
3.1.4. Tek Bileşenli Sistemde Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi .....	35
3.1.4.1. Tek Bileşenli Sistemde Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Hesaplanması .....	35
3.1.4.2. Tek Bileşenli Sistemde İç Difüzyon Hız Sabitinin Hesaplanması .....	37
3.1.4.3. Tek Bileşenli Sistemde Adsorpsiyon Kinetik Sabitlerinin Hesaplanması .....	38
3.2. Sürekli Düzendeki Çalışan Dolgulu Kolon .....	39
3.2.1. Tek ve İki Bileşenli Sistemlerde Kırılma (Breakthrough) Eğrilerinin Elde Edilmesi .....	39
3.2.2. Tek Bileşenli Sistemlerde Dolgulu Kolonda Denge Değerlerinin Tanımlanması .....	41
3.2.3. Tek ve İki Bileşenli Sistemlerde Dolgulu Kolonda Kolon Performansı (Kolon Verimi)'nin Hesaplanması .....	43
3.2.4. Tek Bileşenli Kolon Adsorpsiyonunda Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi .....	43
3.2.4.1. Adams-Bohart Modeli .....	44
3.2.4.2. Wolborska Modeli .....	45
3.2.4.3. Thomas Modeli .....	46
3.2.4.4. Yoon-Nelson Modeli .....	47
4. DENEY SİSTEMİ ve YÖNTEMLERİ .....	48
4.1. Deneylerde Kullanılan Adsorbentler ve Hazırlama Teknikleri .....	48
4.1.1. Kitosan .....	48
4.1.2. Montmorillonit Kili .....	48
4.1.3. Kitosan-Kil Kompozit Adsorbent .....	48
4.2. Kadmiyum(II) ve Nikel(II) Çözeltilerinin Hazırlanması .....	49
4.3. Deney Düzenekleri .....	49
4.3.1. Kesikli Sistem Adsorpsiyon Çalışmaları .....	49
4.3.2. Sürekli Düzendeki Çalışan Dolgulu Kolon Adsorpsiyon Çalışmaları .....	50
4.4. Kadmiyum(II) ve Nikel(II) Analizleri .....	51
5. DENEYSEL SONUÇLAR .....	52

5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılacak Kitosan-Kil Kompozit Adsorbentın Seçimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi.....	53
5.2. Tek Bileşenli Kesikli Sistem Kitosan Çalışmaları.....	56
5.2.1. Kadmiyum(II) Adsorpsiyonu.....	56
5.2.1.1. Başlangıç pH'ının Etkisi.....	56
5.2.1.2. Başlangıç Kadmiyum(II) Derişiminin Etkisi.....	56
5.2.1.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi.....	57
5.2.1.4. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Denge Sabitlerinin Bulunması.....	58
5.2.1.5. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması.....	59
5.2.1.6. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması.....	60
5.2.1.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması.....	61
5.2.2. Nikel(II) Adsorpsiyonu.....	64
5.2.2.1. Başlangıç pH'ının Etkisi.....	64
5.2.2.2. Başlangıç Nikel(II) Derişiminin Etkisi.....	64
5.2.2.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi.....	65
5.2.2.4. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Denge Sabitlerinin Bulunması.....	66
5.2.2.5. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması.....	67
5.2.2.6. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması.....	69
5.2.2.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması.....	69
5.3. Tek Bileşenli Kesikli Sistem Kil Çalışmaları.....	71
5.3.1. Kadmiyum(II) Adsorpsiyonu.....	71
5.3.1.1. Başlangıç pH'ının Etkisi.....	71
5.3.1.2. Başlangıç Kadmiyum(II) Derişiminin Etkisi.....	71
5.3.1.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi.....	72
5.3.1.4. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Denge Sabitlerinin Bulunması.....	73
5.3.1.5. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması.....	74
5.3.1.6. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması.....	75
5.3.1.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması.....	76
5.3.2. Nikel(II) Adsorpsiyonu.....	78
5.3.2.1. Başlangıç pH'ının Etkisi.....	78
5.3.2.2. Başlangıç Nikel(II) Derişiminin Etkisi.....	78
5.3.2.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi.....	79
5.3.2.4. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Denge Sabitlerinin Bulunması.....	80

5.3.2.5. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması.....	81
5.3.2.6. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması.....	82
5.3.2.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması.....	83
5.4. Tek Bileşenli Kesikli Sistem Kitosan-Kil Kompozit Çalışmaları.....	85
5.4.1. Kadmiyum(II) Adsorpsiyonu.....	85
5.4.1.1. Başlangıç pH'ının Etkisi.....	85
5.4.1.2. Başlangıç Kadmiyum(II) Derişiminin Etkisi.....	85
5.4.1.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi.....	86
5.4.1.4. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Denge Sabitlerinin Bulunması.....	87
5.4.1.5. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması.....	88
5.4.1.6. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması.....	89
5.4.1.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması.....	90
5.4.2. Nikel(II) Adsorpsiyonu.....	93
5.4.2.1. Başlangıç pH'ının Etkisi.....	93
5.4.2.2. Başlangıç Nikel(II) Derişiminin Etkisi.....	93
5.4.2.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi.....	94
5.4.2.4. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Denge Sabitlerinin Bulunması.....	95
5.4.2.5. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması.....	96
5.4.2.6. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması.....	97
5.4.2.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması.....	98
5.5. İki Bileşenli Kesikli Sistem Kitosan Kil Kompozit Çalışmaları.....	100
5.5.1. Sabit Kadmiyum(II) Derişimlerinde Başlangıç Nikel(II) Derişiminin Nikel(II) ve Kadmiyum(II) Adsorpsiyonlarına Etkisi.....	100
5.5.2. Sabit Kadmiyum(II) Derişimlerinde Nikel(II) İzotermlerinin Elde Edilmesi.....	101
5.5.3. Sabit Nikel(II) Derişimlerinde Başlangıç Kadmiyum(II) Derişiminin Kadmiyum(II) ve Nikel(II) Adsorpsiyonlarına Etkisi.....	102
5.5.4. Sabit Nikel(II) Derişimlerinde Kadmiyum(II) İzotermlerinin Elde Edilmesi.....	103
5.5.5. Kadmiyum(II)-Nikel(II) İkili Karışım Adsorpsiyonlarının Modellenmesi ve Model Sabitlerinin Bulunması.....	104
5.6. Kadmiyum(II) ve Nikel(II)'nin Desorpsiyon Çalışmaları.....	105
5.7. Tek Bileşenli Dolgulu Kolon Kitosan-Kil Kompozit Adsorbent Çalışmaları.....	106
5.7.1. Kadmiyum(II) Adsorpsiyonu.....	106
5.7.1.1. Akış Hızının Etkisi.....	106

5.7.1.2. Farklı Akış Hızlarında Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi ve Kolon Kinetik Sabitlerinin Saptanması	107
5.7.1.3. Besleme Kadmiyum(II) Derişiminin Etkisi	110
5.7.1.4. Farklı Besleme Kadmiyum(II) Derişimlerinde Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi ve İzoterm Sabitlerinin Bulunması	112
5.7.1.5. Farklı Besleme Kadmiyum(II) Derişimlerinde Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi ve Kolon Kinetik Sabitlerinin Saptanması	113
5.7.2. Nikel(II) Adsorpsiyonu	117
5.7.2.1. Besleme Nikel(II) Derişiminin Etkisi	117
5.7.2.2. Farklı Besleme Nikel(II) Derişimlerinde Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi ve İzoterm Sabitlerinin Bulunması	118
5.7.2.3. Farklı Besleme Nikel(II) Derişimlerinde Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi ve Kolon Kinetik Sabitlerinin Saptanması	119
5.8. İki Bileşenli Dolgulu Kolon Kitosan-Kil Kompozit Adsorbent Çalışmaları	123
5.8.1. Sabit Kadmiyum(II) Derişimlerinde Besleme Nikel(II) Derişiminin Nikel(II) ve Kadmiyum(II) Adsorpsiyonlarına Etkisi	123
5.8.2. Sabit Nikel(II) Derişimlerinde Besleme Kadmiyum(II) Derişiminin Kadmiyum(II) ve Nikel(II) Adsorpsiyonlarına Etkisi	126
5.8.3. Dolgulu Kolon Kadmiyum(II)+Nikel(II) İkili Karışım Adsorpsiyonlarının Modellenmesi ve Model Sabitlerinin Bulunması	129
6. SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI	130
6.1. Kesikli Sistem Sonuçlarının Tartışılması	130
6.2. Sürekli Sistem Dolgulu Kolon Sonuçlarının Tartışılması	138
KAYNAKLAR	145
EKLER	151
EK 1. KADMİYUM(II) VE NİKEL(II)'NİN ANALİZLERİ	151
EK 2. FTIR ANALİZLERİ	153
EK 3. ÖZGÜL YÜZEY ALANI A'NIN HESAPLANMASI	155
ÖZGEÇMİŞ	156

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Çeşitli metallerin kullanıldıkları ve atıldıkları endüstriler.....	5
Çizelge 2.2. Ağır metallerin vücuttaki sistem ve organlar üzerindeki etkileri.....	7
Çizelge 2.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar.....	16
Çizelge 2.4. Kitosanın bazı fiziksel özellikleri.....	20
Çizelge 2.5. Kitin, kitosan ve türevlerinin uygulama alanları.....	21
Çizelge 2.6. Killerin sınıflandırılması.....	24
Çizelge 4.1. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan kitosanın özellikleri.....	48
Çizelge 4.2. Montmorillonit kilinin kimyasal analizi.....	48
Çizelge 5.1. Kitosan, kil ve farklı kütle oranlarında (kitosan:kil) hazırlanan kompozitlerle kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonlarında elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ve verim değerleri.....	53
Çizelge 5.2. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen dengede adsorplanan kadmiyum(II) miktarları ve % giderim değerleri.....	57
Çizelge 5.3. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri.....	58
Çizelge 5.4. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel $q_{den}$ değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan $q_{den}$ değerleri ve % hata değerleri verilerek karşılaştırılması.....	59
Çizelge 5.5. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları.....	60
Çizelge 5.6. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri.....	61
Çizelge 5.7. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan $q_{den}$ değerlerinin karşılaştırılması.....	63
Çizelge 5.8. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen dengede adsorplanan nikel(II) miktarları ve % giderim değerleri.....	65
Çizelge 5.9. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri.....	66

Çizelge 5.10. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel $q_{den}$ değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan $q_{den}$ değerleri ve % hata değerleri verilerek karşılaştırılması.....	67
Çizelge 5.11. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları.....	68
Çizelge 5.12. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri.....	68
Çizelge 5.13. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan $q_{den}$ değerlerinin karşılaştırılması.....	70
Çizelge 5.14. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen dengede adsorplanan kadmiyum(II) miktarları ve % giderim değerleri.....	72
Çizelge 5.15. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri.....	73
Çizelge 5.16. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel $q_{den}$ değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan $q_{den}$ değerleri ve % hata değerleri verilerek karşılaştırılması.....	74
Çizelge 5.17. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları.....	75
Çizelge 5.18. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri.....	75
Çizelge 5.19. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan $q_{den}$ değerlerinin karşılaştırılması.....	77
Çizelge 5.20. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen dengede adsorplanan nikel(II) miktarları ve % giderim değerleri.....	79
Çizelge 5.21. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri.....	80
Çizelge 5.22. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel $q_{den}$ değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan $q_{den}$ değerleri ve % hata değerleri verilerek karşılaştırılması.....	81
Çizelge 5.23. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları.....	82

Çizelge 5.24. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri.....	82
Çizelge 5.25. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan $q_{den}$ değerlerinin karşılaştırılması.....	84
Çizelge 5.26. Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen dengede adsorplanan kadmiyum(II) miktarları ve % giderim değerleri.....	86
Çizelge 5.27. Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri.....	87
Çizelge 5.28. Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel $q_{den}$ değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan $q_{den}$ değerleri ve % hata değerleri verilerek karşılaştırılması.....	88
Çizelge 5.29. Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları.....	89
Çizelge 5.30. Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri.....	90
Çizelge 5.31. Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan $q_{den}$ değerlerinin karşılaştırılması.....	92
Çizelge 5.32. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen dengede adsorplanan kadmiyum(II) miktarları ve % giderim değerleri.....	94
Çizelge 5.33. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri.....	95
Çizelge 5.34. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel $q_{den}$ değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan $q_{den}$ değerleri ve % hata değerleri verilerek karşılaştırılması.....	96
Çizelge 5.35. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları.....	97
Çizelge 5.36. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri.....	98



Çizelge 5.37. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan $q_{den}$ değerlerinin karşılaştırılması.....	99
Çizelge 5.38 Sabit kadmiyum(II) derişimlerinde başlangıç nikel(II) derişiminin değiştirilmesiyle elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II), kadmiyum(II) ve toplam adsorplanan nikel(II)+ kadmiyum(II) miktarları ve % nikel(II), % kadmiyum(II) ve % toplam nikel(II)+kadmiyum(II) giderimleri.....	101
Çizelge 5.39 Sabit nikel(II) derişimlerinde başlangıç kadmiyum(II) derişiminin değiştirilmesiyle elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II), nikel(II) ve toplam adsorplanan kadmiyum(II)+ nikel(II) miktarları ve % kadmiyum(II), % nikel(II) ve % toplam kadmiyum(II)+ nikel(II) giderimleri.....	103
Çizelge 5.40. Kadmiyum(II)+Nikel(II) ikili karışımlarının kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş sinerjistik ve antagonistik Langmuir adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri.....	105
Çizelge 5.41. Kesikli sistemde kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının adsorpsiyon-desorpsiyonunda elde edilen denge kapasite değerleri % desorpsiyon oranları.....	105
Çizelge 5.42. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan kadmiyum(II) miktarları ve % performans değerleri.....	107
Çizelge 5.43. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda Adams-Bohart ve Wolborska modellerinden farklı akış hızlarında elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları.....	107
Çizelge 5.44. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda Thomas modelinden farklı akış hızlarında elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları.....	109
Çizelge 5.45. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda Yoon-Nelson modelinden farklı akış hızlarında elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları.....	110
Çizelge 5.46. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, pH 6.0'da farklı besleme derişimlerinde elde edilen toplam ve dengede adsorplanan kadmiyum(II) miktarları, dengede adsorplanmadan kalan kadmiyum(II) derişim değerleri, kolona gönderilen toplam kadmiyum(II) miktarları ve kolon performans değerleri.....	111

Çizelge 5.47. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, pH 6.0'da elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri .....	112
Çizelge 5.48. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Adams Bohart ve Wolborska modellerinden elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları.....	113
Çizelge 5.49. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Thomas modelinden elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları.....	115
Çizelge 5.50. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Yoon-Nelson modelinden elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları.....	116
Çizelge 5.51. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda, pH 6.0'da farklı besleme derişimlerinde elde edilen toplam ve dengede adsorplanan nikel(II) miktarları, dengede adsorplanmadan kalan nikel(II) derişim değerleri, kolona gönderilen toplam nikel(II) miktarları ve kolon performans değerleri.....	117
Çizelge 5.52. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda, pH 6.0'da elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri .....	118
Çizelge 5.53. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Adams-Bohart ve Wolborska modellerinden elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları.....	120
Çizelge 5.54. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Thomas modelinden elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları.....	121
Çizelge 5.55. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Yoon-Nelson modelinden elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları.....	122
Çizelge 5.56. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II)+nikel(II) ikili karışımlarının adsorpsiyonunda, sabit kadmiyum(II) iyon derişimlerinde besleme nikel(II) derişiminin değiştirilmesi ile elde edilen dengede adsorplanan nikel(II), kadmiyum(II), toplam adsorplanan kadmiyum(II)+nikel(II) miktarları ve toplam % P değerleri.....	124
Çizelge 5.57. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II)+nikel(II) ikili karışımlarının adsorpsiyonunda, sabit nikel(II) iyon derişimlerinde besleme kadmiyum(II)	

derişiminin değiştirilmesi ile elde edilen dengede adsorplanan kadmiyum(II), nikel(II), toplam adsorplanan kadmiyum(II)+nikel(II) miktarları ve toplam % P değerleri.....	127
Çizelge 5.58. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II)+nikel(II) ikili karışımlarının adsorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş sinerjistik ve antagonistik Langmuir adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri.....	129
Çizelge 6.1. Kesikli sistemde kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının kitosana, kile ve kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) ve nikel(II) derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) ve nikel(II) miktarları ve % giderim değerleri.....	132
Çizelge 6.2. Kesikli sistemde kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının kitosana, kile ve kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan adsorpsiyon sabitlerinin karşılaştırılması.....	134
Çizelge 6.3. Kesikli sistemde farklı derişimlerde kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının kitosana, kile ve kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları ile iç difüzyon hız sabitleri.....	135
Çizelge 6.4. Kesikli sistemde 100 mg/L başlangıç derişiminde kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının kitosan, kil ve kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda elde edilen birinci ve ikinci derece kinetik sabitler.....	136
Çizelge 6.5. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine tekli kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen toplam ve dengede adsorplanan miktarlar ve kolon performans değerlerinin karşılaştırılması.....	139
Çizelge 6.6. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine tekli kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda Lagmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitlerinin karşılaştırılması.....	140
Çizelge E.1. AAS çalışma koşulları.....	152

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Ağır metallerin çevredeki döngüsü.....	6
Şekil 2.2. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri.....	15
Şekil 2.3. Kitinin kimyasal yapısı.....	19
Şekil 2.4. Kitinin deasetilasyonu.....	19
Şekil 2.5. Kitosanın kimyasal yapısı.....	20
Şekil 2.6. Silisyum tetrahedrali.....	22
Şekil 2.7. Tetrahedronların oluşturduğu tetrahedral tabaka.....	22
Şekil 2.8. Alüminyum oktahedrali.....	23
Şekil 2.9. Oktahedronların oluşturduğu oktahedral tabaka.....	23
Şekil 2.10. Kil taneciklerinin oluşumu.....	23
Şekil 2.11. Montmorillonit kilinin yapısı.....	25
Şekil 2.12. Polimer kil kompozitlerinin oluşumu.....	28
Şekil 3.1. C/C <sub>0</sub> ' karşılı t grafiği.....	36
Şekil 3.2. q'ya karşılı t <sup>0,5</sup> grafiği.....	37
Şekil 3.3. Dolgulu kolonda kırılma eğrisinin oluşumu.....	40
Şekil 3.4. Dolgulu kolonda adsorpsiyon bölgesinin değişimi.....	41
Şekil 4.1. Karıştırma ayarlı çalkalayıcı.....	50
Şekil 4.2. Dolgulu kolon deney düzeneği.....	51
Şekil 4.3. Deneysel olarak kullanılan Atomik adsorpsiyon spektrofotometresi (AAS).....	51
Şekil 5.1. SEM fotoğrafları.....	55
Şekil 5.2. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına etkisi.....	56
Şekil 5.3. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına ve % kadmiyum(II) miktarına etkisi.....	57
Şekil 5.4. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermleriyle karşılaştırılması.....	58
Şekil 5.5. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen C/C <sub>0</sub> 'a karşılı t eğrileri.....	60

Şekil 5.6. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen $q$ 'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri.....	61
Şekil 5.7. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri.....	62
Şekil 5.8. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri.....	63
Şekil 5.9. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarına etkisi.....	64
Şekil 5.10. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarına ve % nikel(II) miktarına etkisi.....	65
Şekil 5.11. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermleriyle karşılaştırılması.....	66
Şekil 5.12. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen $C/C_0$ 'a karşı $t$ eğrileri.....	67
Şekil 5.13. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen $q$ 'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri.....	68
Şekil 5.14. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri.....	69
Şekil 5.15. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri.....	70
Şekil 5.16. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına etkisi.....	71
Şekil 5.17. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına ve % kadmiyum(II) miktarına etkisi.....	72
Şekil 5.18. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermleriyle karşılaştırılması.....	73
Şekil 5.19. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen $C/C_0$ 'a karşı $t$ eğrileri.....	74

Şekil 5.20. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen $q$ 'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri.....	75
Şekil 5.21. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri.....	76
Şekil 5.22. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri.....	77
Şekil 5.23. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarına etkisi.....	78
Şekil 5.24. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarına ve % nikel(II) miktarına etkisi.....	79
Şekil 5.25. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermleriyle karşılaştırılması.....	80
Şekil 5.26. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen $C/C_0$ 'a karşı $t$ eğrileri.....	81
Şekil 5.27. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen $q$ 'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri.....	82
Şekil 5.28. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri.....	83
Şekil 5.29. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri.....	84
Şekil 5.30. Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına etkisi.....	85
Şekil 5.31. Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına ve % kadmiyum(II) miktarına etkisi.....	86
Şekil 5.32. Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermleriyle karşılaştırılması.....	87
Şekil 5.33. Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen $C/C_0$ 'a karşı $t$ eğrileri.....	89
Şekil 5.34. Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen $q$ 'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri.....	90

Şekil 5.35. Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri.....	91
Şekil 5.36. Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri.....	92
Şekil 5.37. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına etkisi.....	93
Şekil 5.38. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarına ve % nikel(II) miktarına etkisi.....	94
Şekil 5.39. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermleriyle karşılaştırılması.....	95
Şekil 5.40. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen $C/C_0$ 'a karşı t eğrileri.....	96
Şekil 5.41. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen q'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri.....	97
Şekil 5.42. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri.....	98
Şekil 5.43. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri.....	99
Şekil 5.44. Nikel(II)+Kadmiyum(II) ikili karışımlarının kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda farklı sabit kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen nikel(II) adsorpsiyon izotermleri.....	102
Şekil 5.45. Kadmiyum(II)+Nikel(II) ikili karışımlarının kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda farklı sabit nikel(II) derişimlerinde elde edilen kadmiyum(II) adsorpsiyon izotermleri.....	104
Şekil 5.46. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen kırılma eğrileri.....	106
Şekil 5.47. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, 100 mg/L besleme derişiminde farklı akış hızlarında Adams-Bohart (veya Wolborska) modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması.....	108
Şekil 5.48. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, 100 mg/L besleme derişiminde farklı akış hızlarında Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması.....	109

Şekil 5.49. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, 100 mg/L besleme derişiminde farklı akış hızlarında Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması.....	110
Şekil 5.50. Dolgulu kolonda kitosan kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri.....	111
Şekil 5.51. Dolgulu kolonda kitosan kil-kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ve deneysel noktaların karşılaştırılması.....	112
Şekil 5.52. Dolgulu kolonda kitosan kil-kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Adams-Bohart (veya Wolborska) modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması.....	114
Şekil 5.53. Dolgulu kolonda kitosan kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması.....	115
Şekil 5.54. Dolgulu kolonda kitosan kil-kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması.....	116
Şekil 5.55. Dolgulu kolonda kitosan kil-kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri.....	118
Şekil 5.56. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ve deneysel noktaların karşılaştırılması.....	119
Şekil 5.57. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Adams-Bohart (veya Wolborska) modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması.....	120
Şekil 5.58. Dolgulu kolonda kitosan kil-kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması.....	121
Şekil 5.59. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması.....	122
Şekil 5.60. Dolgulu kolonda her bir sabit kadmiyum(II) derişiminde, farklı nikel(II) derişimleri için elde edilen nikel(II)'ye ait kırılma eğrileri.....	125



Şekil 5.61. Dolgulu kolonda her bir sabit nikel(II) derişiminde, farklı kadmiyum(II) derişimleri için elde edilen kadmiyum(II)'ye ait kırılma eğrileri.....	128
Şekil 6.1. Kesikli sistemde kadmiyum(II) ve nikel(II)'nin kitosana, kile ve kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda 100 mg/L başlangıç kadmiyum(II) ve nikel(II) derişimlerinde elde edilen birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) ve nikel(II) miktarlarının zamanla değişim eğrileri.....	133
Şekil 6.2. Kesikli sistemde pH 6.0'da kadmiyum(II) içermeyen ve 200 mg/L kadmiyum(II) içeren ortamda nikel(II) derişimi değiştirilerek, yapılan adsorpsiyon çalışmasında elde edilen % nikel(II) giderimleri.....	137
Şekil 6.3. Kesikli sistemde pH 6.0'da nikel(II) içermeyen ve 200 mg/L nikel(II) içeren ortamda kadmiyum(II) derişimi değiştirilerek, yapılan adsorpsiyon çalışmasında elde edilen % kadmiyum (II) giderimleri.....	137
Şekil 6.4. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine 25 ve 200 mg/L besleme derişimlerinde ve 1,2 mL/dk akış hızında kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının tekli adsorpsiyonunda elde edilen kırılma eğrileri.....	139
Şekil 6.5. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyonunda 100 mg/L besleme kadmiyum(II) derişiminde elde edilen deneysel kırılma eğrisi verilerinin, Adams-Bohart, Thomas ve Yoon- Nelson modellerinden elde edilen teorik kırılma eğrileri ile karşılaştırılması.....	140
Şekil 6.6. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda 100 mg/L besleme nikel(II) derişiminde elde edilen deneysel kırılma eğrisi verilerinin, Adams-Bohart, Thomas ve Yoon- Nelson modellerinden elde edilen teorik kırılma eğrileri ile karşılaştırılması.....	141
Şekil 6.7. Dolgulu kolonda pH 6.0'da kadmiyum(II) içermeyen ve 200 mg/L kadmiyum(II) içeren ortamda nikel(II) derişimi değiştirilerek yapılan adsorpsiyon çalışmasında % nikel(II) kolon performans değerleri.....	142
Şekil 6.8. Dolgulu kolonda pH 6.0'da nikel(II) içermeyen ve 200 mg/L nikel(II) içeren ortamda kadmiyum(II) derişimi değiştirilerek yapılan adsorpsiyon çalışmasında % kadmiyum(II) kolon performans değerleri.....	142
Şekil E.1.1. Kadmiyum(II) kalibrasyon grafiği .....	151
Şekil E.1.2. Nikel(II) kalibrasyon grafiği .....	152

Şekil E.2.1. Kitosana ait FTIR spektrumu.....	153
Şekil E.2.2. Kile ait FTIR spektrumu.....	153
Şekil E.2.3. Kitosan-kil kompozitine ait FTIR spektrumu.....	154

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

- A : Kütle aktarımı için özgül yüzey alanı ( $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ )
- $A_i$  : Tekli ya da ikili karışımda dolgulu kolonda her bir bileşenin adsorpsiyon eğrisi altında kalan alanı ( $\text{mg.dk/L}$ )
- b : Langmuir adsorpsiyon modelindeki adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit ( $\text{L/mg}$ )
- $b_1$  : İki bileşenli Langmuir adsorpsiyon eşitliğinde birinci bileşene ait Langmuir adsorpsiyon sabiti ( $\text{L/mg}$ )
- $b_2$  : İki bileşenli Langmuir adsorpsiyon eşitliğinde birinci bileşene ait Langmuir adsorpsiyon sabiti ( $\text{L/mg}$ )
- $b_i$  : i bileşenine ait Langmuir adsorpsiyon sabiti ( $\text{L/mg}$ )
- $b_j$  : j bileşenine ait Langmuir adsorpsiyon sabiti ( $\text{L/mg}$ )
- $\beta_a$  : Wolborska modelinde dış kütle transferi için kinetik katsayı ( $1/\text{dk}$ )
- C : Herhangi bir anda, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan bileşen derişimi ( $\text{mg/L}$ )
- $C_{ad,i}$  : Kesikli/sürekli dolgulu kolon sistemde tekli ya da ikili karışımda herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanan her bir bileşenin derişimi ( $\text{mg/L}$ )
- $C_{ad,den}$  : Dengede adsorplanan bileşen derişimi ( $\text{mg/L}$ )
- $C_{ad,den,i}$  : İkili karışımda dengede adsorplanan her bir bileşen derişimi ( $\text{mg/L}$ )
- $C_{den}$  : Adsorpsiyon ortamında dengede adsorplanmadan kalan bileşen derişimi ( $\text{mg/L}$ )
- $C_{den,i}$  : Kesikli/sürekli dolgulu kolon sistemde tekli ya da ikili karışımda dengede adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan her bir bileşenin derişimi ( $\text{mg/L}$ )
- $C_i$  : Tekli yada ikili karışımda herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan her bir bileşenin derişimi ( $\text{mg/L}$ )
- $C_{den1}$  : İki bileşenli Langmuir adsorpsiyon eşitliğinde birinci bileşenin dengede adsorplanmadan çözeltide kalan derişimi ( $\text{mg/L}$ )
- $C_{den2}$  : İki bileşenli Langmuir adsorpsiyon eşitliğinde ikinci bileşenin dengede adsorplanmadan çözeltide kalan derişimi ( $\text{mg/L}$ )
- $C_{denj}$  : İki bileşenli Langmuir adsorpsiyon eşitliğinde her bir bileşenin dengede adsorplanmadan çözeltide kalan derişimi ( $\text{mg/L}$ )
- $C_{ij}$  : Adsorplanan j'nin başlangıç derişimi ( $\text{mg/L}$ )
- $C_b$  : Dolgulu kolon içindeki yığın bileşen derişimi ( $\text{mg/L}$ )

- $C_{o,i}$  : Tekli ya da ikili karışımda her bir bileşenin başlangıç/besleme derişimi (mg/L)
- $C_{o,1}$  : Birinci bileşenin başlangıç/besleme derişimi (mg/L)
- $C_{o,2}$  : İkinci bileşenin başlangıç/besleme derişimi (mg/L)
- $C_{o,top}$  : İkili karışımlardaki her bir bileşenin başlangıç/besleme derişimleri toplamı (mg/L)
- $C_s$  : Herhangi bir t anında partikül yüzeyindeki adsorplanan bileşen derişimi (mg/L)
- $d_p$  : Partikül çapı (cm)
- $D$  : Partikül içi difüzyon katsayısı ( $cm^2/dk$ )
- $\epsilon$  : Kolon gözenekliliği
- $E$  : Dağılım katsayısı ( $cm^2/dk$ ),
- $F_i(C),i$  : Adsorplanan için tek bileşenli Langmuir izoterminden, çok bileşenli adsorpsiyon izotermine olan değişimi
- $k_{AB}$  : Adams-Bohart modeli kinetik sabiti (L/mg.dk)
- $k_{1,ad}$  : Birinci derece kinetik model hız sabiti (L/dk)
- $k_{2,ad}$  : İkinci derece kinetik model hız sabiti (g/mg.dk)
- $k_1$  : Sıvı-film kütle aktarım katsayısı (cm/dak)
- $k_{Th}$  : Thomas modeli kinetik sabiti (g/mg.dk)
- $k_{YN}$  : Yoon-Nelson modeli kinetik sabiti (1/dk)
- $K$  : İç difüzyon hız sabiti ( $mg/g.dk^{0.5}$ )
- $K_{ij}$  : Adsorplanan j için bir modifikasyon katsayısı
- $K_1$  : Adsorplanan 1 bileşeni için bir modifikasyon katsayısı
- $K_2$  : Adsorplanan 2 bileşeni için bir modifikasyon katsayısı
- $K_F$  : Freundlich adsorpsiyon sabiti ( $L^{1/n} mg^{1-1/n}/g$ )
- $M_{top}$  : Dolgulu kolona toplam akış süresince yollanan bileşen miktarı (mg)
- $N_o$  : Adams-Bohart ve Wolborska modellerinde doygunluk derişimi (mg/L)
- $n$  : Freundlich adsorpsiyon modelindeki adsorpsiyon derecesini gösteren sabit
- $\eta_1$  : Antagonistik Langmuir modeline göre bulunan birinci bileşene ait adsorpsiyon sabiti
- $\eta_2$  : Antagonistik Langmuir modeline göre bulunan ikinci bileşene ait adsorpsiyon sabiti
- $q_i$  : Kesikli/sürekli dolgulu kolon sistemde tekli ya da ikili karışımda herhangi bir zamanda birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan her bir bileşen miktarı (mg/g)
- $q_{den}$  : Dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)

- $q_{den\ i}$  : Kesikli/sürekli dolgulu kolon sistemde her bir bileşenin, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan miktarı (mg/g)
- $q_{den1}$  : Birinci bileşenin, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan miktarı (mg/g)
- $q_{den,den}$  : Deneysel olarak bulunan, bileşenin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan miktarı (mg/g)
- $q_{den,teo,L}$  : Langmuir modeli kullanılarak bulunan, bileşenin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan miktarı (mg/g)
- $q_{den,teo,F}$  : Freundlich modeli kullanılarak bulunan, bileşenin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan miktarı (mg/g)
- $q_o$  : Thomas modelinde dolgulu kolon kapasitesi (mg/g)
- $q_{top}$  : Dolgulu kolonda toplam adsorplanan bileşen miktarı (mg)
- $q_{top1}$  : Dolgulu kolonda toplam adsorplanan birinci bileşen miktarı (mg)
- $q_{top2}$  : Dolgulu kolonda toplam adsorplanan ikinci bileşen miktarı (mg)
- $Q$  : Besleme akış hızı (mL/dk)
- $Q^o$  : Langmuir adsorpsiyon modelinde yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için,
- $Q^o_1$  : Birinci bileşene ait Langmuir adsorpsiyon sabiti (mg/g)
- $Q^o_2$  : İkinci bileşene ait Langmuir adsorpsiyon sabiti (mg/g)
- $Q^o_j$  : Her bir bileşene ait Langmuir adsorpsiyon sabiti (mg/g)
- $r$  : Adsorpsiyon hızı (mg/L.dk)
- $r_p$  : Partikül yarıçapı (cm)
- $R^2$  : Korelasyon katsayısı
- $t$  : Zaman (dk)
- $t_b$  : Kırılma zamanı (dk)
- $t_{\infty}$  : Toplam akış süresi (dk)
- $t_{\infty 1}$  : Birinci bileşen için toplam akış süresi (dk)
- $t_{\infty 2}$  : İkinci bileşen için toplam akış süresi (dk)
- $T$  : Sıcaklık (°C)
- $\tau$  : %50 adsorplama için gerekli zaman (dk)
- $U_o$  : Boş kule hızı (cm/dk)
- $W$  : Kolondaki toplam adsorbent miktarı (g)
- $V_{top}$  : Dolgulu kolondan geçirilen toplam çözelti hacmi (akış hacmi) (mL)
- $v$  : Wolborska modelinde aktarım hızı (cm/dk)

- X : Adsorbentin çözültideki derişimi (g/L)  
% P : Dolgulu kolonda tek bileşen durumunda kolon performansı  
% topP : Dolgulu kolonda ikili karışım durumunda toplam kolon performansı  
Z : Dolgulu kolon yüksekliği (cm)

### **Kısaltmalar**

- Cd Kadmiyum  
Ni Nikel  
K.H Karıştırma hızı

# 1. GİRİŞ

Hızla artan nüfus ve sanayinin gelişmesi çevre kirliliğini, dolayısıyla su kaynaklarının kirlenmesini de bir olumsuzluk olarak beraberinde getirmiştir. Bu kirliliğin önemli kaynaklarından birisi de endüstriden kaynaklanan atıksulardır. Endüstriyel atıksuların sebep olduğu çevre kirlenmelerinde ağır metallerin rolü büyüktür.

Birçok endüstride gerek üretim prosesleri gerekse yardımcı proseslerde sıklıkla kullanılan ağır metaller mikro kirlenici olarak adlandırılan, çok düşük derişimlerde bile toksik etki gösteren ve birikim eğilimine sahip kimyasallardır. Çeşitli ağır metallere örnek olarak Pb, Cd, Hg, Cr, Ni, As gibi elementler verilebilir.

Çevrede, özellikle de canlılar üzerinde ciddi olumsuzluklar yaratan ağır metallerin giderimi, çevreye olan zararlarının minimize edilmesi ve kirlilik kontrolünün sağlanması bakımından büyük önem taşımaktadır. Günümüzde ağır metal içeren atıksuların arıtımında kullanılan ve ağır metalin türüne, arıtma ihtiyacının büyüklüğüne ve arıtılacak suyun diğer özelliklerine göre değişebilen kimyasal çöktürme, kimyasal yükseltgeme ve indirgeme, iyon değişimi, filtrasyon, elektro-kimyasal arıtım gibi yöntemlerin pahalı, yatırım ve işletme maliyeti yüksek olması sebebiyle, alternatif olarak ucuz, kullanılması zor olmayan ve çevreyi kirlenmeyen yeni tekniklerin geliştirilmesi önem kazanmıştır. Adsorpsiyon son yıllarda diğer yöntemlerin oluşturduğu dezavantajları ortadan kaldırılabilecek etkin ve verimli bir yöntem olarak düşünölmekte ve çalışmalar bu yönde artmaktadır.

Ağır metal gideriminde doğal adsorbent kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemleri ile ilgili çalışmalar giderek artmaktadır. Kullanılan doğal materyaller arasında aktif karbon, uçucu küller, zeolitler, killer, çeşitli bitkisel atıklar kitin, kitosan yer almaktadır.

Yüzeyinde yer alan fonksiyonel amino ve hidroksil grupların sayesinde kitosan birçok toksik ağır metal gideriminde kullanılmaktadır. Bununla beraber saf kitosanın yalnız başına bir adsorbent olarak kullanılmasının düşük özgül ağırlık fiyatının yüksekliği ve zayıf kimyasal ve mekanik özelliklere sahip olması gibi dezavantajları mevcuttur. Bu nedenle kitosan pratik uygulamalardaki kimyasal ve fiziksel dayanımının artırılması amacıyla kil mineralleri ile modifiye edilmektedir. Montmorillonit kili mekanik ve kimyasal olarak stabil ve yüksek yüzey alanına sahip bir kil türüdür. Bu kil türü kullanılarak kitosan ile daha iyi mekanik ve adsorpsiyon özellikleri olan kompozit bir adsorbent elde edilebilir.

Bu tez çalışmasında, özellikle endüstriyel kaynaklı atıksularda bulunan kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının sırasıyla kitosana, kile ve kitosan ve kil birlikte kullanılarak elde edilen kompozit adsorbente adsorpsiyonu kesikli ve sürekli dolgulu kolon sistemlerde incelenmiş, sonuçlar verimlilik açısından karşılaştırılmış ve sistemlerin matematiksel tanımlaması yapılarak sistemlere ait parametreler saptanmıştır.

Çalışmada ilk olarak kitosan ve montmorillonit kili değişik oranlarda karıştırılarak çeşitli kompozit adsorbent malzemeler elde edilmiş, optimum karıştırma oranı bulunarak en iyi adsorpsiyon verimine sahip adsorbent elde edilmiştir.

Kesikli sistemde kadmiyum(II) ve nikel(II) tekli iyonlarının kitosana, kile ve kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonuna başlangıç pH'nın ve başlangıç metal iyonu derişiminin etkileri incelenerek optimum çalışma koşulları saptanmış ve adsorpsiyon dengesinin ve kinetiğinin matematiksel modellemeleri yapılmıştır. İkili karışımlarda ise bir metal iyonunun derişimi sabit tutulup, diğeri değiştirilerek ortak iyon etkisi araştırılmış ve bu sistemlerin de denge modellemeleri yapılmıştır.

Kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonu akış hızının ve besleme metal iyonu derişimi fonksiyonu olarak sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda da incelenmiş, her bir parametre için kolon kapasitesi ve performansı bulunmuş, tek ve ikili karışımlar için kolon dengesi matematiksel olarak modellenmiş, tekli bileşenler için kolon kırılma eğrileri tahmin edilmiştir.



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Su Kirliliği ve Atıksular

Ülkemizde ve dünyada hızlı bir şekilde artış gösteren nüfusun yanısıra gelişen yeni teknoloji ve hızla büyüyen sanayileşme çözümü giderek zor bir hal alan çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Çevre kirliliğini oluşturan önemli bileşenlerden bir tanesi de su kirliliğidir. Su kirliliği; su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik yönlerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının suya boşaltılması şeklinde tanımlanmıştır [1].

Atıksular; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş ya da özellikleri kısmi veya tamamen değişmiş sular ile maden ocağı tesisleri ve cevher hazırlama proseslerinden kaynaklanan sular ve yapılaşma olan kaplamalı ve kaplamasız yerleşim bölgelerinden cadde, park yerleri ve benzer alanlardan yağışların yüzey yada yüzeyi alt kısmında akışa dönüşmesi neticesinde oluşan sular olarak tanımlanabilir. Atıksuların su kirliliğindeki en doğal tanımı ise, su ortamının doğal dengesinin bozulması şeklindedir [2].

Atıksular fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç çeşit kirlilik gösterir. Suyun sahip olduğu fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, bulanıklık, sıcaklık, pH, vb.) neticesinde fiziksel kirlilik meydana gelir. Sıcaklık ve suyun asitlik derecesi (pH), nehir ve göl gibi su kaynaklarındaki biyolojik hayatı etkileyebilecek en önemli parametreler arasındadır. Zaman içinde su kaynaklarında biyolojik birikime neden olan kurşun, kadmiyum ve arsenik gibi ağır metaller, biyolojik yolla ayrışabilen organik maddeler ve inorganik yapıdaki atıklar, atıksuda kimyasal kirliliğe sebep olur. Kimyasal kirlilik, çoğunlukla sanayi proses atıklarının herhangi bir arıtım işlemi yapılmadan sulara deşarjı sonucunda meydana gelir. Bazı endüstriyel atıksulardaki kalıcı kirletici bileşenler alıcı su ortamında yoğunlaşma, canlıların dokularında birikim ve belli sınır değerleri üzerinde canlıların üzerinde doğrudan zehir etkisi yapma özelliklerine sahiptirler. Yine endüstriyel atıksuların sebep olduğu kirlenmelerde ekolojik denge bozulmasına daha sık rastlanmakta ve bu tür bozulma genellikle telafisi olmayan bir özellik taşımaktadır. Kimyasal kirleticiler özelliklerine göre üç sınıfa ayrılabilir.

*Bozulmadan kalanlar:* Klorür gibi inorganik bileşiklerde zaman içinde ayrışma görülmez. Derişimleri alıcı su kaynağında zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.

*Değişebilenler:* Biyolojik olarak ayrışabilen organik yapıdaki kirleticilerdir. Çeşitli mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik daha kararlı maddelere dönüşürler.

*Kalıcılar:* Zamanla biyolojik birikime yol açan civa, arsenik, kadmiyum, kurşun, gibi ağır metaller, pestisit gibi organik maddeler ve yarılanma ömrü uzun olan radyoaktif maddelerdir.

Biyolojik kirliliği organik yapıdaki atıkların etkisiyle su kaynaklarında büyüyen bakteriler, algler ve küfler meydana getirirler. Bu tür canlılar zamanla su kaynaklarında bulunan oksijeni tüketirler [3].

## **2.2. Ağır Metaller**

Ağır metaller, yoğunlukları  $5 \text{ g/cm}^3$ 'ten fazla olup farklı fiziksel, kimyasal, biyolojik özellikleri olan ve canlılar üzerinde toksik etkileri bulunabilen kurşun, kadmiyum, krom, nikel, civa ve arsenik gibi altmıştan fazla metali içeren bir gruptur. Ağır metaller, kimyasal özellikleri sebebiyle, günlük yaşantımızda birçok alanda yaygın olarak varlık göstermektedir. Ağır metaller genellikle metal temizleme, metal kaplama, elektro kaplama, demir-çelik, otomobil parçaları, boya, matbaacılık, tekstil, petrokimya ve deri endüstrilerinden gelen atık sulara diğer kirleticilerle birlikte bulunurlar [4].

Atıksuda yeralan ağır metallerin büyük bir kısmı arıtım çamurlarında bulunmaktadır. Çözünen kısımlar ise yüzey suları ve deniz ve göl gibi su kaynaklarına ulaşır ve burada kalırlar. Buralardan ağır metaller tekrar hareket edip içme sularına ve besin zincirine ulaşabilirler. Besin zincirine bulaşan ağır metaller kimyasal veya biyolojik olarak vücuttan atılamazlar ve vücutta birikime sebep olurlar [5,6]. Atıksularda bulunan ağır metaller, organik bileşikler gibi biyolojik olarak parçalanamazlar. Bazı ağır metallerin yaygın şekilde kullanımları onların atıksu içerisinde istenilmeyen derişimlerde olmasına yol açar. Çeşitli endüstrilerin atıksuları içerisinde önemli miktarda bulunan ağır metaller “öncelikli kirleticiler” listelerinde yer almaktadır. Özellikle kaplama, madencilik ve metal endüstrileri atık ve atıksularında ağır metal derişimleri oldukça yüksektir [6,7]. Çeşitli endüstrilerde kullanılan ve atıksularda rastlanılan metaller Çizelge 2.1.'de verilmiştir [5].

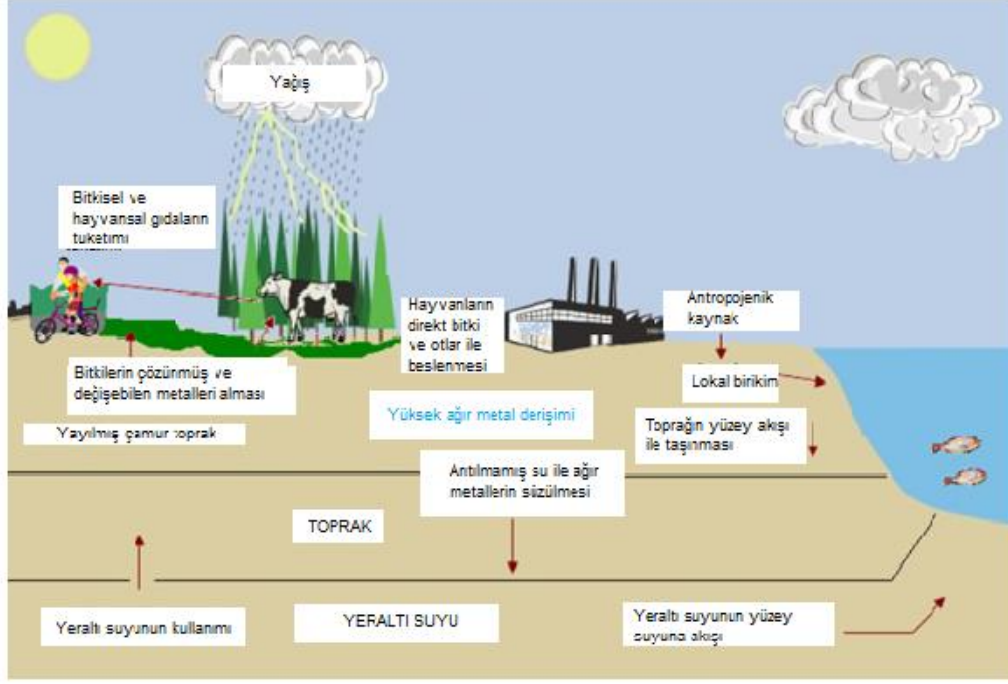
Çizelge 2.1. Çeşitli metallerin kullanıldıkları ve atıldıkları endüstriler [5]

Endüstri Adı	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Ti	Tl	V	Zn
Metal Alaşımı	°		°	°	°	°			°		°	°	°	°		°			°
Pil Üretimi		°						°	°		°	°		°					°
Tarım	°							°	°						°	°			
Seramik ve Cam Üretimi	°			°							°	°		°			°		
Kimya, İlaç, Dişçilik	°		°		°	°				°		°	°	°	°				°
Kaplama			°		°	°				°		°			°				°
Elektronik Cihaz Üretimi		°						°					°						
Gübre	°		°		°			°	°		°	°							°
Fosil Yakıt Yakımı	°		°					°				°	°	°					
Madencilik	°	°	°		°	°		°	°		°	°	°	°		°	°		°
Boya ve Pigment	°		°	°	°	°					°	°	°	°		°			°
Petrol Rafinasyonu				°	°	°					°	°						°	°
Makina					°	°	°					°							
Plastik Üretimi			°									°							
Kağıt Üretimi					°			°				°							
Tekstil	°				°														

### 2.2.1. Ağır Metallerin Çevreye ve Canlılara Etkileri

Birçok endüstride gerek üretim prosesleri gerekse yardımcı proseslerde sıklıkla kullanılan ağır metaller mikrokirletici olarak adlandırılan, çok düşük derişimlerde bile toksik etki gösteren ve birikim potansiyeline sahip kimyasallardır. Bu yüksek toksisiteleri ve birikim özellikleri nedeniyle ağır metallerin giderimi çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır [8].

Ağır metaller doğada biyolojik olarak parçalanamazlar ve çevredeki birikimleri günümüzde insan ve hayvan sağlığı için önemli bir risk taşımaktadır. Doğal yollarla birçok metalin suya ve havaya karıştığı bilinmektedir ancak insan kaynaklı kirlilik doğal yolla gerçekleşenin çok üzerindedir. Ortamda bulunan ağır metaller ekosistem döngüsüne katılırlar ve doğal mekanizmalarla atılmadıkları için vücutta birikim yaparak toksik etki gösterirler [8]. Ağır metallerin doğadaki döngüsü çok yönlü ve karmaşık bir yapıya sahiptir. Ağır metallerin çevredeki dolaşımında en önemli üç etken atmosfer, toprak ve sudur. Ağır metallerin çevredeki döngüsü Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Ağır metallerin çevredeki döngüsü

Ağır metaller ekosistem boyunca taşınmaları sırasında, insan vücuduna metal tozların solunması, kirlenmiş suların içilmesi, su ürünlerinin tüketilmesi, toprakla doğrudan temas, hayvansal kaynaklı gıdaların ve bitkisel gıdaların tüketilmesi gibi değişik yollar ile girebilmektedirler [9-11]. Ancak en önemli bulaşma besin zincirine bulaşma şeklinde olmaktadır. Ağır metal içeriği yüksek gıdalar insan bünyesindeki ağır metal derişimini oldukça artırabilmektedir. Bu gıdaların başlıcaları şunlardır; karaciğer, mantarlar, deniz ürünleri (balıklar, kabuklular, midye, ıstakoz vb.) kakao tozu ve deniz yosunları. Ağır metaller öncelikle kan yolu ile karaciğere taşınırlar. Karaciğerde proteinlere bağlanarak kompleks bileşik oluştururlar ve buradan böbreklere taşınırlar. Böbreklerde biriken ağır metaller buradaki filtrasyon sistemine zarar verir. Bu durum önemli proteinlerin ve şekerlerin idrar ile dışarı atılmasına ve daha ileri böbrek tahribatlarına sebep olur. Ağır metallerin insan bünyesinde birikim yapmaya başlamasından böbrekten dışarıya atılmasına kadar geçen süre uzundur [11]. Önemli bazı ağır metaller ve insan sağlığına olan zararları Çizelge 2.2.'de özetlenmiştir [5,6].

Çizelge 2.2. Ağır metallerin vücuttaki sistem ve organlar üzerindeki etkileri [5,6]

Ağır Metal(ler)	Sistem/Organ	Ağır Metal Etkisi
Hg Pb	Merkezi sinir sistemi	Beyinde tahribat Nörolojik fonksiyonların azalması
Cd	Böbrek	Glomerular tahribat
Hg, As	Üretim sistemleri	Çocuk düşürme
Pb Cd As	Kan dolaşımı	Kan hücresi üretimi azalması Hafif anemi(kan eksikliği) Anemi
Cd As Hg Se Zn Cu	Solunum sistemi	Anfizem Hücre aralarındaki lifli bağ dokunun artması Bronşit etkileri Solunum yolları iltihabı Akut zehirlenmeler
Hg Cu	Beyin	Deformasyon
As	Karaciğer	Siroz
Cd	Akciğer	Kanser
As	Cilt	Kanser
Cd Se Zn	İskelet	Osteomolozisi Dişlerde çürüme Adele,eklem ağrıları
Cd,As	Kromozom	Kromozomal bozukluk

### 2.2.2. Tez Çalışmasında Kullanılan Ağır Metaller

Tez çalışmasında kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonları kullanılmış olup bu iki metalin özellikleri aşağıda verilmiştir:

#### **Kadmiyum (Cd)**

Atom numarası : 48

Kütle ağırlığı : 112,411 g/mol

Oda koşullarında (25°C ) : gümüş renkli katı metal

#### **Kimyasal Özellikleri:**

Elektronik konfigürasyonu: [Kr].4d<sup>10</sup>.5s<sup>2</sup>

Kabuk yapısı : 2.8.18.18.2

Elektronegatiflik : 1.69 (Pauling birimine göre)

İzotopları : <sup>188</sup>Cd, <sup>109</sup>Cd, <sup>110</sup>Cd, <sup>111</sup>Cd, <sup>112</sup>Cd, <sup>113</sup>Cd, <sup>114</sup>Cd, <sup>116</sup>Cd, <sup>117</sup>Cd

#### **Fiziksel Özellikleri:**

Yoğunluk : 8,650 g/cm<sup>3</sup>

Erime noktası : 321,07°C (594,22 K)

Kaynama noktası : 767°C (1040 K)

Molar hacim : 13,00 ml/mol

Buharlaşma entalpisi : 100 kJ mol<sup>-1</sup>

Atomlaşma entalpisi : 112 kJ mol<sup>-1</sup>

Bileşikleri : CdH<sub>2</sub>, CdF<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, CdBr<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub>, CdO, CdS, CdSe, CdTe, Cd<sub>3</sub>N<sub>2</sub>

Kadmiyum parlak, gümüşü-beyaz renkli, iletken bir metaldir. Yüzeyi hafif mavimsidir ve bıçakla kesilebilecek kadar yumuşaktır. Fakat havada çok çabuk kararır. Asitlerde çözünür ama bazlarda çözünmez [12].

***Kullanım Alanları:***

Kadmiyumun yaklaşık dörtte üçü Ni-Cd pillerinde, kalan dörtte bir kısmı ise pigmentlerde, dökümhane ürünlerinde ve plastiklerde dengeleyici olarak kullanılmaktadır. Özellikle çeliğin elektrokaplamaında 0,05 mm kalınlığında kadmiyum filmi oluşturularak denize karşı tam bir koruma sağlanır. Kadmiyumun nötronları absorplama kabiliyeti de vardır, bu amaçla nükleer füzyonu kontrolde bariyer olarak kullanım alanı bulmaktadır. Kadmiyumun doğada tek başına bulunduğu minerali yoktur. Doğada (0) ve (+2) değerlikli olmak üzere iki oksidasyon seviyesinde bulunabilmesine karşın; metalik hali oldukça nadir görülür. Doğada, kadmiyum klorür CdCl<sub>2</sub>, kadmiyum bromür CdBr<sub>2</sub>, kadmiyum iyodür CdI<sub>2</sub>, kadmiyum nitrat Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, kadmiyum sülfat Cd(SO<sub>4</sub>), kadmiyum oksit CdO, kadmiyum sülfid Cd(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, kadmiyum karbonat CdCO<sub>3</sub>, kadmiyum orthofosfat Cd(PO<sub>4</sub>) ve kadmiyum florür CdF<sub>2</sub>, bileşikleri halinde bulunur. Hemen hemen bütün çinko filizlerinde bulunduğu için çinko elde edilme prosesinde yan ürün olarak kadmiyumda da elde edilir. Çevreye yılda 25.000 ton civarında kadmiyum salınır. Bu miktarın yaklaşık olarak yarısı kayaların rüzgarlar tarafından parçalanması sonucu nehirlere geçer, geri kalanı ise insan aktiviteleri sonucu çevreye bırakılır, örneğin gübre ve pestisitlerde bulunduğu için uygulamadan sonra çevreye topraktan geçer. Kadmiyum madeni işletimi yoktur. Çünkü zaten çinko filizlerinin, sferit (ZnS)'in içerisinde %3 oranında CdS olarak bulunan bir safsızlıktır, eritilmesi sonucu yan ürün olarak gereğinden fazla kadmiyum elde edilir. Sonuç olarak kadmiyumun üretim bölgeleri çinko madenleridir. Dünyada yıllık kadmiyum üretimi yaklaşık 14.000 tondur [12].

### ***Kadmiyumun sağlığa etkileri:***

Kadmiyum ve bileşikleri yüksek derecede zehirli maddedir. İnsanlar kadmiyumu temel olarak gıdalardan alırlar. Karaciğer, mantarlar, midye, kabuklu hayvanlar, kakao tozu, kurutulmuş deniz yosunu gibi kadmiyumca zengin besinler insan vücudundaki kadmiyum derişimini büyük oranda arttırabilmektedir. Sigara içen kişilerin vücudundaki kadmiyum miktarı da yüksektir. Tütün dumanı ile kadmiyum akciğerlere taşınır oradan da kan aracılığı ile vücudun diğer kısımlarına taşınır ve taşındığı ve biriktiği yerlerde belli hasarlara neden olur. Diğer bir kadmiyuma maruz kalma durumu da atıkların ya da havaya kadmiyum bırakan fabrikaların yakınında oturan insanlarda veya metal rafineri endüstrisinde çalışan işçilerde meydana gelir. Kadmiyum soluyan kişilerde ciddi akciğer hasarları oluşur, hatta bu ölümlere bile neden olabilir.

Kadmiyumun sebep olduğu diğer sağlık problemleri:

- İşhal, mide ağrıları ve şiddetli kusma
- Kemik kırılmaları ve çatlamaları
- Üreme bozuklukları hatta doğumdan önce lmler
- Merkezi sinir sisteminde hasar
- Bağışıklık sisteminde hasar
- Psikolojik bozukluklar
- DNA hasarı ya da kanser gelişimidir [12].

### **Nikel (Ni)**

Atom Numarası : 28

Kütle ağırlığı : 58,6934 g/mol

Oda koşullarında (25°C ) : gümüşümsü parlak metalik katı

### ***Kimyasal zellikleri:***

Elektronik konfigürasyonu : [Ar].3d<sup>8</sup>.4s<sup>2</sup>

Kabuk yapısı : 2.8.16.2

Elektron ilgisi : 112 kJmol<sup>-1</sup>

Elektronegatiflik : 1.91 (Pauling birimine göre)

İzotopları : <sup>56</sup>Ni, <sup>57</sup>Ni, <sup>58</sup>Ni, <sup>59</sup>Ni, <sup>60</sup>Ni, <sup>61</sup>Ni, <sup>62</sup>Ni, <sup>63</sup>Ni

***Fiziksel Özellikleri:***

Yoğunluk : 8,908 g/ cm<sup>3</sup>

Erime noktası : 1455°C (1728 K)

Kaynama noktası : 2913°C (3186 K)

Molar hacim : 6,59 mL/mol

Buharlaştırma entalpisi : 378 kJ mol<sup>-1</sup>

Atomlaştırma entalpisi : 431 kJ mol<sup>-1</sup>

Bileşikleri : NiF<sub>2</sub> , NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>, NiBr<sub>2</sub>, NiI<sub>2</sub>, NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiS, NiS<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, NiSe

***Kullanım Alanları:***

Nikel gümüşü-beyaz, sert, iletken bir metaldir. Oldukça iyi bir elektrik ve ısı iletkenidir. Bilinen birçok bileşiminde (+2) değerlik almasına karşın başka değerlikler de alabilmektedir. Birçok kompleks bileşim oluşturur. Nikel bileşiklerinin çoğu mavi ya da yeşil renklidir. Nikel temel olarak alaşım yapımında kullanılır. Alaşımaları güç, iletkenlik, korozyon ve ısıya karşı dirençle karakterize edilmektedir. Nikelin yaklaşık % 65'i paslanmaz çelik yapımında, %12'si süper alaşımın üretiminde, kalan %23'ü ise alaşım çelikleri, şarj edilebilir piller, katalizör ve başka kimyasalların eldesinde, madeni para yapımında, dökümhane ürünlerinde ve kaplamacılıkta kullanılır. Nikelin ekstrakte edildiği madenlerin çoğu demir–nikel sülfür madenleridir. Rusya'da, Avustralya'da, Küba'da, Kanada ve Güney Afrika'da nikelin işlendiği maden ocakları vardır. Yıllık üretimi 500.000 tonu geçmektedir [12].

***Nikelin Sağlığa etkileri:***

Nikel doğal olarak gıdalarda az miktarlarda bulunmasına karşın, çikolata ve yağlarda biraz daha fazla miktarlarda yer almaktadır. Kirletilmiş topraklarda yetiştirilen meyve ve sebzeler tüketilince insan vücudundaki nikel derişimi artmaktadır. Ayrıca sigara içicileri yüksek miktarlarda nikeli vücutlarına almaktadırlar. Nikel vücuda havayla içme sularıyla, tüketilen gıdalarla ve sigara dumanı ile girebilmektedir. Nikelin az miktarda alınması doğaldır fakat yüksek miktarları insan sağlığı için tehlikeli olabilmektedir. Yüksek miktarda nikelin sebep olduğu sağlık problemleri şöyle sıralanabilir:



- Akciğer, burun, gırtlak, prostat kanseri gelişimi
- Nikel buharına maruz kalınca baş dönmesi ve hastalanma
- Akciğer yetmezliği
- Solunum yetmezliği
- Nefes darlığı
- Astım ve kronik bronşit
- Özellikle takıların neden olduğu deride kızarıklık ve alerji
- Kalp düzensizliği

Nikel buharının solunması tahrip edicidir ve zatürreye sebep olabilmektedir. Duyarlı kişilerin nikel ve bileşiklerine maruz kalması, onlarda “ nikel kaşıntısı” olarak bilinen dermatolojik bir hastalığın gelişimine neden olmaktadır. Bunun ilk belirtisi ise meydana gelen kaşıntının ardından derinin çatlamasıdır, son aşamada ise deri ülserine dönüşebilmektedir. Nikel ve bileşikleri NTP (National Toxicology Programme, USA) tarafından kanserojenler listesine eklenmiştir. IARC (International Agency for Research on Cancer, WHO ) nikel bileşiklerini grup1 (insanlarda kansere sebep olduğu yeterli vakanın bulunduğu grup) ve nikeli de grup 2B (insanlarda kansere sebep olan ajanlar) içerisinde göstermektedir [12].

### **2.2.3. Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri**

Kalıcı kirleticiler olarak nitelendirilen ve bir organizmadan diğerine besin zinciri ile geçerek yüksek yapılı organizmalarda birikme özelliğine sahip olan ağır metalleri içeren atıksuların kullanım amacı ve su standartlarına göre kontrolünün yapılması ve bu iyonların atıksudaki miktarlarının istenilen seviyelere düşürülmesi gereklidir. Atıksulardaki diğer organik kirleticiler, biyolojik bozulmayla zararsız hale gelebildikleri halde, ağır metallerin bu yolla zararsız bileşiklere dönüşmeleri mümkün değildir. Bu özelliğinden dolayı ağır metal içeren atıksular insan ve çevre sağlığı için oldukça tehlikelidir ve sulardan uzaklaştırılmaları zorunludur [13].

İçinde ağır metal bulunan atıksular, biyolojik oksijen ihtiyacı (BOD) düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için toksik nitelikte, kendi kendine temizlenme ve arıtılmada rol oynayan etken mikroorganizmaları dahi öldürebilen inorganik yapıya sahip sulardır. Kirliliğe sebep olan; kurşun, kadmiyum, civa, nikel gibi

ağır metal iyonları ile radyoaktif elementleri içeren çeşitli endüstrilerin atıksuları deniz, göl ve akarsu gibi su kaynaklarını kirleten en önemli kaynak haline gelmiştir [14].

Ağır metal kirliliği içeren atıksu kaynakları başlıca üç grupta toplanmaktadır.

### **1. Maden Endüstrisi:**

Kömür ve diğer maden ocakları tesislerinin çalıştırılabilmesi için, madenden çıkarılarak dışarıya atılması gereken maden drenajları yüksek konsantrasyonlarda kalsiyum, magnezyum, demir ve düşük derişimlerde alüminyum, mangan ve diğer ağır metal iyonlarını içerir. Bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın, uranyum gibi madenleri içeren cevherlerin gerek topraktan çıkarılması, gerekse temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması esnasında oldukça fazla su kullanılır ve bu sular yüksek derişimlerde yukarıda bahsedilen metal iyonlarını içerir [2].

### **2. Metal Endüstrisi:**

Başta demir-çelik endüstrisi olmak üzere, bakır, çinko, krom endüstrileri, metal kaplama, metal işleme gibi endüstrilerin çeşitli fiziksel ve kimyasal işlemlerinde fazla miktarda su kullanılmakta ve bu endüstrilerin atıksuları da bu metal iyonlarını içermektedir [2].

### **3. Sanayi Tesisleri:**

Sanayi tesisleri atıksuları, en fazla ağır metal kirliliği ve zehirliliği içeren atıksulardır. Otomobil fabrikaları, elektrik, elektronik, mutfak ve ev eşyaları üreten sanayi tesisleri, boru, kapsül, tüfek, makina ve boya endüstrilerinin atıksuları bu gruba girmektedir [2].

Ağır metal içeren atıksuların arıtımı, genelde işletmenin kapasitesine, atıksu debisi ve özelliklerine, prosese, arıtma tesisine, kullanılan kimyasallara bağlı olmakla birlikte, kimyasal olarak metal iyonunun çökelebilen bir bileşiği şekline dönüştürülmesi ilkesine dayanır. Çöktürmede, genel olarak indirgeme-çökeltme, yükseltgeme-çökeltme ve nötralizasyon-çökeltme yöntemleri kullanılmaktadır. Ağır metal kirliliği içeren atıksuların arıtımında kullanılan diğer yöntemler arasında ise iyon değiştirme, adsorpsiyon ve elektrokoagülasyon sayılabilmektedir [15,16].

### **İndirgeme-Çökeltme Yöntemi:**

Bu yöntemle yüksek değerliliğe sahip metal iyonu çökelebilen bir bileşiği şekline indirgendikten sonra nötralize edilir, kullanılan kimyasal reaktifin fazlası metali çökeltir. Çöktürmede karıştırma, flokülasyon, koyulaştırma ve süzme işlemleri de yapılır. Bu yöntem özellikle krom iyonlarını içeren atıkların arıtımında kullanılır [17,18].

### ***Yükseltgeme-Çökeltme Yöntemi:***

Bu yöntem ile indirgenmiş metal kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen formlarına dönüştürülür. Bu tür bir atık arıtma işleminde, havalandırma sedimantasyon-filtrasyon olmak üzere ardışık üç basamak vardır. Kolayca yükseltgenmeyen metaller için söz konusu prosese kimyasal yükseltgeme basamağını da eklemek gerekir. Bu yöntem genellikle demir ve mangan iyonlarını içeren atıkların arıtımında kullanılır [17,18].

### ***Nötralizasyon-Çökeltme Yöntemi:***

Cr(+6), Cu(+2), Zn(+2), Ni(+2), Fe(+2), Cd(+2) gibi ağır metal iyonları ortama kireç, soda ve/veya sodyum hidroksit ilavesi ile nötralizasyon yapılır ve metaller hidroksitleri şeklinde çöktürülerek atıksudan uzaklaştırılır [17,18].

### ***İyon Değiştirme Yöntemi:***

İyon değiştirme yöntemi metal iyonlarının elektrostatik kuvvetler yardımıyla fonksiyonel grup şeklinde katı yüzeyinde tutulması ve ortamdaki farklı türdeki iyonlar ile yer değiştirmesi prensibine dayanır. Bu amaçla en çok iyon değiştirici sentetik reçineler kullanılmaktadır [2].

### ***Adsorpsiyon:***

Adsorpsiyon ile arıtım atıksudaki ağır metal iyonlarının seçici olarak bir katı adsorbent yüzeyindeki aktif gruplara çeşitli fiziksel ve kimyasal bağlarla tutunması şeklinde olmaktadır.

### ***Elektrokoagülasyon:***

Atıksularda, koagüle edilen partiküller atıksu içerisinde bulunan mikro koloidal partikülleri ve iyonları da kendilerine doğru çekerek adsorbe etmektedir. Oluşan yumaklar çökelmekte ve elektroflotasyonda oluşan gazlar yardımıyla su yüzeyine kaldırılabilir. Bu yöntem renk, ağır metal, KOI, TOC ve AKM'nin tekstil atıksularından giderilmesinde kullanılmaktadır [2,19].

#### **2.2.3.1. Kadmiyum(II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri**

Maden, metal kaplama, elektro-kaplama, metal işleme, boya ve pil endüstrileri atıksularında istenmeyen derişimlerde kadmiyum(II) kirliliği bulunmaktadır. Kadmiyum(II) içeren atıksularda kadmiyum; Cd(II) veya Cd(I) (çok düşük derişimlerde), amin, halojen veya siyanürlü organik kompleksleri şeklinde bulunur. Atıksularda kadmiyum düşük pH aralığında (pH 2.0-4.5) kadmiyum(II) iyonları şeklinde bulunurken, daha yüksek pH'larda (pH 8.0-11.0) Cd(OH)<sub>2</sub> bileşiği şeklinde çöker. Kadmiyum(II)

iyonlarının indirgeyerek çöktürme, iyon değiştirme, buharlaştırarak geri kazanım ve elektroliz gibi işlemler ile atıksulardan arıtımı gerçekleştirilir. [15,20].

### **2.2.3.2. Nikel(II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri**

Kaplama banyoları, plastik kaplama, elik, pil ve boya endüstrileri atıksuları ise yüksek derişimlerde nikel(II) iyonlarını içerir. Nikel, atıksularda çoğunlukla pH 2.0-4.5 aralığında nikel(II) iyonları olarak bulunurken aynı pH'larda düşük derişimlerde Ni(I) ve Ni(III) iyonları şeklinde de yeralabilir. Nikel(II) iyonlarının arıtımında kullanılan klasik yöntemler çöktürme, iyon değiştirme, buharlaşma ve ters osmozdur [15,17,21].

### **2.2.3.3. Kadmiyum(II) ve Nikel(II) Kirliliği Birlikte İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri**

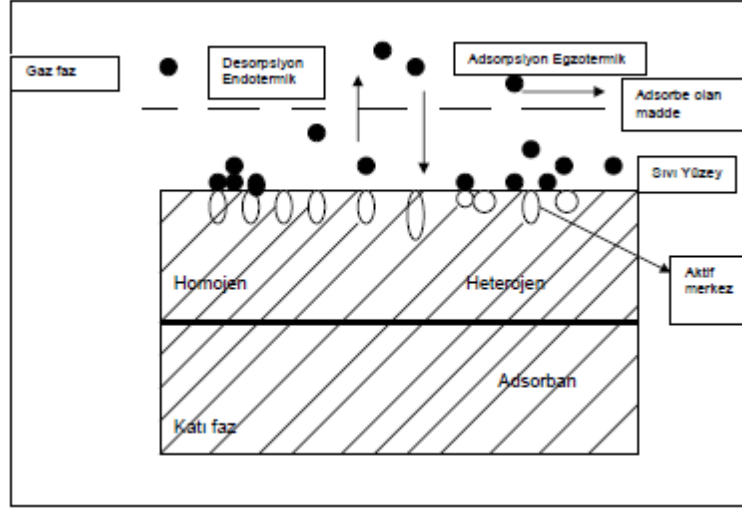
Maden, metal kaplama, metal işleme, pil ve boya endüstrileri atıksularında yüksek derişimlerde kadmiyum(II)-nikel(II) kirliliğine rastlanmaktadır. Kadmiyum(II)-nikel(II) kirliliğini içeren atıksularda kadmiyum; kadmiyum(II) şeklinde bulunurken, nikel nikel(II) şeklinde bulunur. Kadmiyum(II)-nikel(II) kirliliğini birlikte içeren atıksuların pH'ı ise oldukça düşük ve genellikle pH 2.0-4.5 aralığındadır. İndirgeyerek çöktürme, iyon değiştirme, buharlaştırarak geri kazanım gibi işlemler ile bu iyonların atıksulardan arıtımı gerçekleştirilir [17,21].

Ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılan, indirgeme, yükseltgeme, nötralizasyon gibi klasik arıtım teknikleri, yüksek kimyasal ve donanım giderleri ve arıtma veriminin düşük olması nedeniyle pratik ve ekonomik olmaktan uzaktır. Ayrıca kimyasal yöntemlerle çöktürülen ağır metal iyonlarının geri kazanımı mümkün olmayıp, oluşan çamur da başlı başına bir kirlilik unsurudur. Bu nedenle iyon değiştirme ve adsorpsiyon gibi teknikler ile daha verimli ve nano mertebesinde ağır metal giderimi sağlanabilir [14].

## **2.3. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı yüzeye tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen bir yüzeye tutunma olayı olarak tanımlanabilir. Yüzeyde tutunan maddeye adsorbat ve üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya ise adsorbent denilmektedir.

Adsorpsiyon katı bir maddenin yüzeyine özüldeki maddelerin bağlanması içeren fizikokimyasal bir prosestir. Adsorpsiyon sadece katının yüzeyinde değil aynı zamanda adsorbentin gözeneklerinde de gerçekleşmektedir [22]. Katı faz üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri Şekil 2.2.'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri [3].

Günümüzde adsorpsiyon işlemi birçok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlerde önem taşımaktadır. Adsorpsiyon işlemi atıksularda bulunan organik ve inorganik kirleticilerin seçilen uygun bir katı adsorbent yüzeyine tutulması ve giderilmesi işleminde de çoğunlukla kullanılmaktadır. Atıksu arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilmektedir.

### 2.3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Katı adsorbent yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon çeşidi vardır.

**1- Fiziksel Adsorpsiyon:** Fiziksel adsorpsiyon işleminde katı adsorbent yüzeyine tutunmayı sağlayan, zayıf Van der Waals kuvvetleri mevcuttur. Bu adsorpsiyon çeşidi, katı adsorbent yüzeyi ile adsorplanan maddenin molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin etkisiyle meydana gelir. Adsorbent katı adsorbent kristal yapısı içerisine girmez ve çözünmez ama adsorbent yüzeyini tamamen kaplar. Düşük sıcaklıklarda oluşabildiği gibi çok katmanlı ve geri dönüşümü zor olmayan adsorpsiyon türüdür. Adsorpsiyon sonucunda, ekzotermik olarak yoğunlaşma enerjisinden daha fazla ısı açığa çıkar. Aktivasyon enerjisi düşük, aradaki bağlar tersinir olup oldukça zayıf yapıdadır. [3].

**2- Kimyasal Adsorpsiyon:** Kimyasal adsorpsiyon türünde adsorplanan madde ve katı adsorbent yüzey arasında kimyasal bağ oluşumu gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon, tersinmez ve tek tabakalı olup genellikle yüksek sıcaklıklarda meydana gelir. Ayrıca rejenerasyonunda zordur. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon için gerekli olan ısıdan daha büyüktür [3].

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki arasındaki başlıca farklar aşağıda Çizelge 2.3.'de sunulmuştur.

Çizelge 2.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar [23]

<b>Fiziksel Adsorpsiyon</b>	<b>Kimyasal Adsorpsiyon</b>
Zayıf van der waals etkileşimleri vardır	Daha kuvvetli kimyasal bağlar vardır
Tersinir	Tersinmez
Adsorbe olan molekül, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır	Adsorban molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler
Aktivasyon enerjisi gerekmez	Aktivasyon enerjisi gerekir
Sıcaklık ile azalır	Sıcaklık ile artar

**3- İyonik Adsorpsiyon:** İyonik adsorpsiyon türünde elektrostatik çekim kuvvetleri ile katı adsorbent yüzeyindeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip bileşenlerin tutunması olarak tanımlanmaktadır. İyonik adsorpsiyonda adsorplayan ile adsorplanan bileşenin iyonik güçleri ve moleküllerin büyüklüğü önem arz etmektedir. [3]. Pek çok farklı özelliklerine rağmen, çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım zordur çoğu kez birlikte veya ardı ardına oluşurlar.

### 2.3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon birçok parametre ile doğru veya ters orantılı olarak değişmektedir. Parametreleri değiştirerek adsorpsiyonu başlatmanın veya durdurmanın mümkün olmasının yanısıra aynı zamanda adsorpsiyon hızı ve kapasitesini de büyük ölçüde değiştirmek mümkündür. Adsorpsiyona etki eden başlıca parametreler aşağıda verilmiştir.

**Adsorbent Yüzey Alanı:** Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığı söylenebilir. Burada da adsorbent yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla adsorbent yüzey alanı büyüdükçe adsorpsiyon da artar.

**Adsorbent Tanecik Boyutu:** Tanecik boyutu adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Tanecik boyutu küçüldükçe adsorpsiyon hızı artar.

**Adsorbent Gözenek Büyüklüğü:** Adsorpsiyondaki temel mantık adsorbati adsorbent üzerine almaktır. Adsorbent gözenek büyüklüğünün artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir.

Adsorbentin gözenek yapısı mikro, mezo, ve makro yapıda ve bunların farklı dağılımında olabilir.

- Gözenek yapısı  $<20 \text{ \AA}$  olan mikro gözeneklilik
- Gözenek yapısı  $20-200 \text{ \AA}$  olan mezo gözeneklilik
- Gözenek yapısı  $>200 \text{ \AA}$  olan makro gözeneklilik olarak adlandırılır.

Mikroporlar adsorbent yüzey alanını büyütürler, böylece küçük moleküller kolayca adsorbe olur. Makroporların geniş hacimde olması ise, hacimce büyük moleküllerin tutulması için uygundur.

**Adsorbatın Çözünürlüğü:** Bir çözeltildeki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü çözünen bağı ne kadar güçlü olursa, adsorbatı çözeltilen ayırmak zorlaşacağından (Lundelius kuralı) adsorpsiyon o kadar düşük olur.

**Adsorbatın Molekül Büyüklüğü:** Adsorbatın molekül büyüklüğü; eğer adsorpsiyon hızı parça içine difüzyon basamağı ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül büyüklüğü küçükse adsorpsiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbatın gözeneklere adsorpsiyonu zordur. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması demektir.

**Adsorbatın İyon Yükü:** Yükü adsorpsiyon yüzey yükü ile aynı olan iyonların adsorplanma miktarı elektrostatik etkileşim nedeniyle iyon yükü arttıkça azalır.

**Çözeltinin pH Değeri;** Adsorbentin yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik ya da bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunursa, bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorbat molekülleri ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Dolayısıyla adsorpsiyon da nötr duruma göre daha az olacaktır.

**Ortam Sıcaklığı:** Adsorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir, yani adsorpsiyon sırasında ortama ısı aktarılır. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Eğer reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır.

**Yüzey Gerilimi:** Adsorpsiyon, yüzey tepkimeleri ve bunlarla ilgili kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimi azaltılabileceği ölçüde bu tip kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey geriliminin azaltılmasıyla adsorpsiyon genişletmiş olacaktır. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerde diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır.

**Karıştırma Hızı:** Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı kalınlığı artmakta ve film difüzyon hızını sınırlamaktadır. Film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olarak uygun karıştırma hızında difüzyon noktasına doğru ilerler.

**Adsorbatın Diğer Özellikleri:** Adsorbatın hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır [2,22,24].

#### **2.4. Adsorbentler**

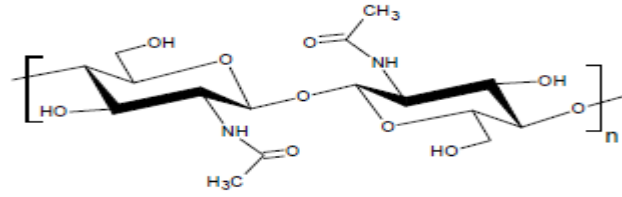
Atıksu arıtımında en çok kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyonda kullanılan katı maddeye adsorbent adı verilir. Ağır metal gideriminde bilinen ve uygulamalarına sıklıkla rastlanan adsorbentler arasında kitosan, zeolit, kil, atık çamur, lignin, linyit, turba, narenciye kabuğu gibi çeşitli malzemeler ve endüstriyel ve tarımsal atıklar sayılabilir [6].

Adsorpsiyon prosesinin etkinliğini arttırabilmek için uygun adsorbentin seçilmesi gereklidir. Uygun adsorbent, ortamdaki maddeyi yüksek verimde giderebilecek yüksek seçicilik, kapasite ve uzun işleme ömrüne sahip adsorbenttir. Adsorbentin kapasitesi, aktif merkezlerin kimyasal özelliklerine, adsorbata ve adsorpsiyon ortamının koşullarına bağlı olarak farklılık gösterir. İyi bir adsorbentin istenilen en temel özelliklerden bir tanesi birim kütlesi başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır [6]. Yüksek kapasiteli adsorbentler elde etmek için genelde mikro gözenek boyutuna sahip malzemeler kullanılır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları genellikle gözenekler içerisindeki difüzyon ile kontrol edildiğinden, bu faktörlerin adsorbent seçiminde ve işlem koşullarının belirlenmesinde göz önüne alınması gerekir [25].



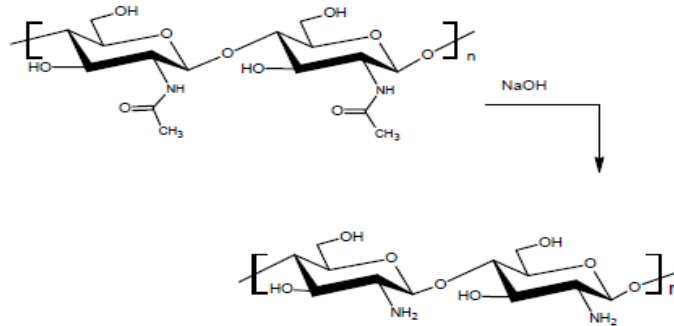
### 2.4.1. Kitosan

Kitosan, polisakkaritler sınıfında önemli bir yeri olan ve doğada yaygın olarak bulunan doğal biyolojik bir polimerdir. İlk kez 1859 yılında Rouget tarafından kitinin derişik KOH çözeltisinde ısıtılması esnasında keşfedilmiştir. Bu reaksiyon sonucu kitin deasetillenmiştir. Kitin ise selülozdan sonra dünyada yaygın olarak bulunabilen ikinci biyopolimerdir ve [poli-(1-4)-N-asetil-D-glukozamin] olarak adlandırılır. Yengeç, karides gibi kabuklu su canlılarının ana bileşeni olup, böceklerin iskeletinde ve mantarların hücre duvarlarının yapısında da bulunabilmektedir. Kitinin kimyasal yapısı aşağıdaki şekilde verilmektedir.



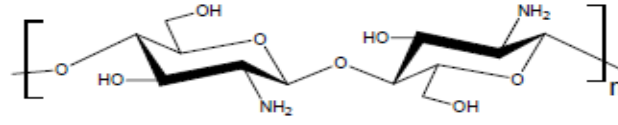
Şekil 2.3. Kitinin kimyasal yapısı

Kitinin en önemli ürünü olan kitosan, bazik ortamda kitinin deasetillenmesiyle elde edilir. Kitinin deasetillenmesi sonucu elde edildiği için kitosanın deasetilasyon derecesinden de (DD) bahsedilir. DD, % 40-100 aralığında gerçekleştirilebilir. Burada kullanılan baz genellikle NaOH'dir. Deasetilasyon işlemi neticesinde kitinin üzerindeki asetilamino (-NH-CO-CH<sub>3</sub>) grupları amino (-NH<sub>2</sub>) gruplarına dönüşür. (Şekil 2.4.) Deasetilasyon işlemi sonucunda N-asetil-D-glukozamin gruplarının tamamı dönüştürülemez ancak oran D-glukozamin gruplarına göre azalır. Deasetilasyon derecesi, amino gruplarının sayısının, asetilamino gruplarının sayısına oranı olarak tanımlanır. Deasetilasyon işlemi neticesinde kitin, kitosana % 80-90 deasetilasyon derecesine kadar yaklaşabilir.



Şekil 2.4. Kitinin deasetilasyonu

Kitosan bir poli[ $\beta$ -(1-4)-2-amino-2-deoksi- D-glukopiranoz] dur ve ideal yapısı şekil 2.5.'de görülmektedir [26,27].



Şekil 2.5. Kitosanın kimyasal yapısı

Kitosanın molekül ağırlığı 50-2000 kiloDalton (kDa) arasında değişebilmektedir. Molekül ağırlığına göre düşük, orta ve yüksek molekül ağırlıklı kitosan diye sınıflandırılabilir. Kitosan suda çözünmez, ancak asidik ortamda (pH<6.5) oldukça iyi çözünür. Fosforik, sülfürik, sitrik ve sebasik asit gibi asidik çözeltiler kitosan için iyi çözücüler değillerdir, ancak kitosan; formik, sitrik ve asetik asitin seyreltik çözeltilerinde iyi çözünür. Standart çözücü olarak genellikle asetik asit çözeltisi kullanılır. Çözünürlük DD'ye, derişime, asitin cinsine ve pH'a bağlıdır. Asit derişiminin azalması ile çözünürlük azalmaktadır.

Kitosanın kitin ve selülozdan farklı olarak yapısındaki amin gurubu, çözünme esnasında protonlanır ve bundan dolayı da kitosan pozitif yüklenmiş olur. Bu özellik, kitosanın kationik bir polisakkarit yapıya sahip olduğunu gösterir. Diğer polimerlerin aksine kitosan, pozitif yüklü (zayıf bazik gruplardan dolayı) hidrofilik özellik gösteren bir polimerdir. Sahip olduğu bu özelliklerden dolayı, negatif yüke sahip polimerlerle, büyük moleküllerle, polianyonlarla etkileşme özelliğine sahiptir [28].

Kitosanın bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.4.'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Kitosanın bazı fiziksel özellikleri

Özellik	Değer
Molekül Ağırlığı	50-2000 kDA
DD	% 40-100
Vizkozite	<2000 mPaS
Su bağlama kapasitesi	%450-1150
Yağ bağlama kapasitesi	%314-535
Yığın yoğunluğu	0.06-0.39 g/cm <sup>3</sup>
Renk	Donuk sarı-beyaz
Çözünürlük(suda)	pH<6.5

Kitosan genel olarak aşağıda belirtilen özelliklere sahiptir;

- ✓ yenilenebilir özelliktedir, bol miktarda bulunmaktadır
- ✓ toksik değildir, biyouyumludur ve biyobozunurdur
- ✓ asit giderici, antiülser, antitümör, antimikrobiyal, antioksidant, antibakteriyel ve antifungal etki gibi biyoetkileri vardır
- ✓ çözünmesi için zararlı organik çözücülere gerek duyulmaz
- ✓ katyonik polimer olup negatif yüklü yüzeyler ile kolayca etkileşir [28].

Kitosanın en önemli özelliklerinden birisi şelatlamadır. Kitosan seçimli olarak istenen materyali örneğin kolesterol, yağlar, metal iyonları, proteinler ve tümör hücrelerini kuvvetli şekilde şelatlamaktadır [26].

Yukarıdaki özelliklerinden dolayı kitosan günümüz teknolojisinde tıptan gıdaya, ziraatten kozmetiğe, eczacılıktan atıksu arıtımına ve tekstil sektörüne kadar birçok alanda kullanılabilir. Çizelge 2.5.'de kitin, kitosan ve türevlerinin kullanıldıkları alanlar gösterilmiştir [29].

Çizelge 2.5. Kitin, kitosan ve türevlerinin uygulama alanları

Uygulama Alanı	Spesifik Kullanımları
Su arıtımı	Kirlenmiş atıksular için koagülasyon ve flokülasyon Atıksudaki metal iyonlarının uzaklaştırılması ve geri kazanımı
Ziraat	Bitki katkı maddesi Antimikrobiyal madde Bitki tohumu kaplanması Gübre yapımı İnsektisit ve nematositlerde
Biyoteknoloji	Kromatografik yöntemlerde Enzim immobilizasyonunda
Gıda	Doğal kıvamlaştırıcı Hayvan yemlerini de içeren yiyecek katkı maddesi Yiyecek işlemede (örneğin şeker işleme) Filtreleme ve temizleme Hipokolestrolemik madde (zayıflama maddesi) Atık yiyeceklerin tekrar işlenmesi
Kozmetik	Saç şekillendirici yapımı Cilt nemlendirmede (nemlendirici kremlerde) Antikolestrol ve yağ bağlayıcı olarak zayıflama maddesi Aftershave, deodorantlarda koku giderici madde
Medikal Alan	Hayvan ve insanlar için yara bandı yapımında Sargı bezi yapımında ve yara tedavisinde (yara tedavisini % 30 oranında hızlandırmaktadır.) Yanık tedavisinde acıyı dindirme ve iyileştirme etkisi Kanı pıhtılaştırıcı madde Hidrojel yapımı Antikoagülant ve antitrombojenik materyaller (sülfatlanmış-kitin türevleri olarak) Hemostatik madde Kontakt lens yapımı İlaç salımı

### 2.4.2. Kil Çeşitleri ve Özellikleri

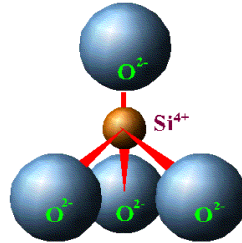
Kil, kristal yapıları birbirinden farklı birkaç mineralin oluşturduğu bir karışımın genel ismidir. Bu tanım şu şekilde formüle edilebilir;

Kil = Ana kil minerali + Diğer kil mineralleri + Eser organik maddeler

Kil mineralleri kimyasal anlamda sulu alüminyum silikatlar olarak tanımlanabilirler. Yapılan kimyasal analizlerde killerin silika, alümina, su, demir, alkali ve toprak alkali metaller ile kil minerali olmayan quartz, kalsit, illit ve pridine gibi mineralleri içerdiği anlaşılmıştır. Mineral içerikleri ve kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi beyaz, gri, pembe, mavi, yeşil ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilir [30].

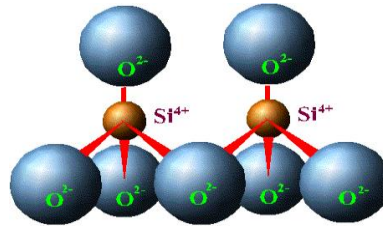
Killer, tabakalı yapıya sahip olup, bu tabakaların kristal yapıları tetrahedral ve oktahedral olmak üzere iki temel birimden oluşmaktadır.

**Tetrahedral Birim;** Tetrahedral birim, merkezinde bir silisyum atomu bulunan ve bu atomun dört oksijen atomuyla çevrilmesiyle oluşmuş düzgün dörtyüzlü şeklindedir. Merkezde yer alan silisyum atomu yükünü oksijen atomlarıyla eşit olarak paylaşması neticesinde kendisini çevreleyen atomların negatif yüklü olmalarına olanak sağlar. Oluşan  $\text{SiO}_4^{4-}$  anyonu, alkali ve toprak alkali iyonlarıyla etkileşime geçebilir. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi tek oksijen iyonu iki silisyum atomuyla bağ yapabilir.



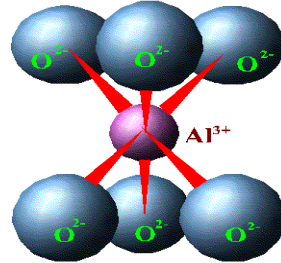
Şekil 2.6. Silisyum tetrahedrali

Köşede bulunan oksijen iyonları bir silisyum atomuyla bağ yaparak yapıyı iki yönde genişleterek silikat tetrahedron tabakası oluşabilir. Oluşan tabaka büyümesi Şekil 2.7'de gösterilmiştir. [31].



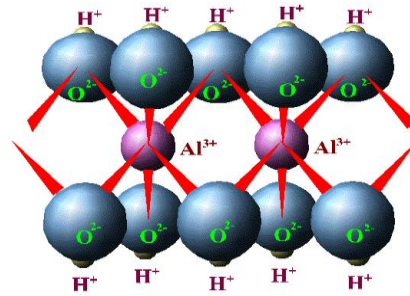
Şekil 2.7. Tetrahedronların oluşturduğu tetrahedral tabaka.

**Oktahedral Birim;** Oktahedral birim, merkezinde bir alüminyum atomu bulunan ve bu atomun dört ya da altı oksijen atomuyla çevrilmesiyle oluşmuş düzgün sekizyüzlü şeklindedir. Merkezde yer alan alüminyum dört ya da altı oksijen iyonu ile bağ yapabilir; ancak silikat yapılarında alüminyum altı bağ yaptığında daha kararlı haldedir (Şekil 2.8).



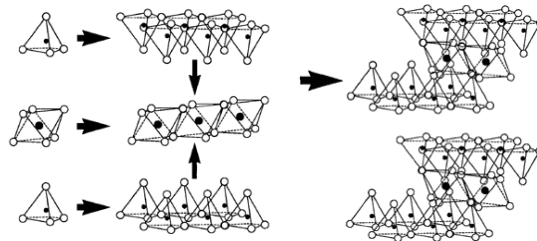
Şekil 2.8. Alüminyum oktahedrali

Büyütülmüş tetrahedral birimde uygulanan yaklaşımla benzer olarak oktahedral tabakalarda birleştirilebilirler. Birleşme neticesinde oluşan negatif yüklü parçacıklar, pozitif yüklü hidrojenlerle dengelenmektedirler. Böylece tetrahedral yapısının oluşturulması gibi bir oktahedral tabakası elde edilmiş olur (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Oktahedronların oluşturduğu oktahedral tabaka

Şekil 2.10'da görüldüğü üzere gibi kristal yapıların birleşmesi neticesinde oluşan yapı bir kil tabakasıdır. Oluşan birçok sayıda birim tabaka üst üste gelerek büyür ve kil taneciklerini meydana getirirler. Tabakalar arasında alkali ya da toprak alkali katyonları bulunmaktadır [31].



Şekil 2.10. Kil taneciklerinin oluşumu

**Killerin Sınıflandırılması;** Kil minerallerinin değişik özellikleri esas alınarak pek çok sınıflandırma yapılmıştır. Bunlardan en çok kullanılanları jenetik, mineralojik ve kullanma alanlarına göre yapılan sınıflandırmalar olup aşağıdaki çizelgede verilmiştir [24].

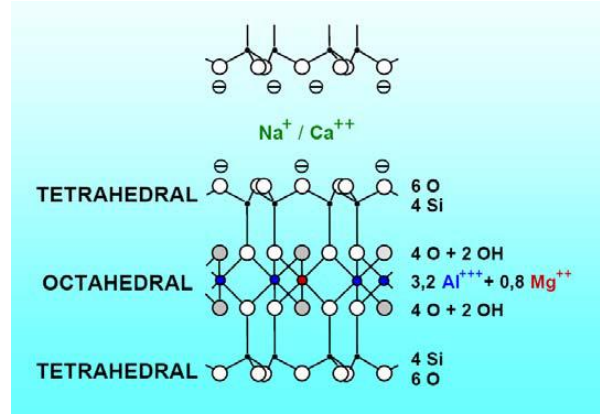
Çizelge 2.6. Killerin sınıflandırılması

JENETİK SINIFLANDIRMA	MİNERALOJİK SINIFLANDIRMA	KULLANIM ALANLARINA GÖRE SINIFLANDIRMA
1.Rezidüel Killer <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Kaolenler</li> <li>▪ Kırmızı Pişen Killer</li> </ul> 2.Kolloidal Killer           3.Taşınmış Killer <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Sedimanter Killer</li> <li>▪ Buzul Killer</li> <li>▪ Rüzgar Killer</li> </ul>	1. Amorf Killer           2.Kristali Killer           i- İki tabakalı killer (kaolinit grubu) <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Kaolinit</li> <li>▪ Dikit</li> <li>▪ Nakrit</li> <li>▪ Anoksit</li> <li>▪ Halloysit</li> <li>▪ Endelit</li> </ul> ii- Genişleyen kafesli üç tabakalı killer (montmorillonit) <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Montmorillonit</b></li> <li>▪ Notronit</li> <li>▪ Saponit</li> <li>▪ Beydellit</li> </ul> iii- Genişlemeyen kafes yapılı üç tabakalı killer (illit) <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ İllit</li> <li>▪ Profillit</li> </ul> iv- Zincir yapılı killer <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Atapulgit</li> <li>▪ Sepiolit</li> </ul> v- Karışık tabakalı killer (klorit) <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Klorit</li> </ul>	1. Kaolenler           2. Plastik killer           3. Ateşli Killer           4. Saksı Kili           5. Döşeme ve künk           6. Tuğla ve kiremit

Deneyle sırasında kullanılan kil minerali olarak montmorillonit seçildiğinden aşağıda montmorillonitin kilinin genel özellikleri detaylı biçimde verilmiştir.

### 2.4.2.1. Montmorillonit Kilinin Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

Montmorillonit (MMT) kili ilk olarak 1847 yılında Fransa'nın Montmorillon bölgesinde bulunmuştur ve adını bu bölgeden almaktadır. Montmorillonit bentonit kilinin bir minerali olup, smektit ailesinin (genişleyen kafes yapılı killer) bir üyesidir. Bazı bentonitlerin MMT oranı % 90'a kadar çıkmaktadır. Montmorillonit iki silisyum tetrahedralinin arasında bir alüminyum oktahedraliyle oluşan, TOT (Tetrahedral-Oktahedral-Tetrahedral) yapısında bir kil mineralidir (Şekil 2.11). Bir oktahedral ve iki tetrahedral tabakadan oluşan yapı bir birim hücre olarak tanımlanır. Yüzlerce birim hücrenin üst üste gelmesi ile MMT minerali meydana gelir. Birim yapılar Van der Waals bağlarıyla birbirlerine bağlıdırlar. Bu nedenle oldukça yumuşak bir yapıya sahiptirler. Bir TOT tabakasının kalınlığı 1 nanometredir. Tabakalar arasında  $\text{Na}^{+1}$  ya da  $\text{Ca}^{+2}$  iyonları bulunmaktadır. Montmorillonit parçacıkları yaklaşık 1 mikrometre boyutundadır [31].



Şekil 2.11. Montmorillonitin yapısı

MMT'in genel formülü,  $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  şeklindedir. Kristal yapısı monoklinik-prizmatik, ortalama yoğunluğu  $2.35 \text{ g/cm}^3$ , molekül ağırlığı  $549.07 \text{ g/mol}$  olan, yumuşak, şekillenebilir, gözenekli, smektit grubu bir kil olup 1.5-2 sertlikte çok ince toz halindedir. Rengi beyaz, gri, yeşil, sarı, pembe, mor ve kırmızı olabilir. İyonlaşma kapasitesi oldukça yüksektir [30].

Birim hücrelerin içlerindeki Si ve Al atomları daha az değerlikli atomlarla yer değiştirebilirler. Örneğin, oktahedral yapıdaki  $\text{Al}^{+3}$  iyonları yerine  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{Li}^{+2}$  iyonlarının veya tetrahedral yapıdaki  $\text{Si}^{+4}$  iyonları yerine  $\text{Fe}^{+3}$  ve  $\text{Al}^{+3}$  iyonlarının gelmesi kristal yapıda değişmelere neden olur. Bu iyonik değişimler yapının elektriksel dengesinin bozulmasına ve (+) yük eksikliğinden ötürü yüzeylerin negatif ve kenarların pozitif yüklü olmalarına neden olabilir [30].

MMT kristallerinin su ile şişebilme özelliği katmanlar üzerindeki elektrik yüklerinin dengesiz dağılımından kaynaklanmaktadır. Alumina ve silika tabakaları arasında kuvvetli iyonik bağlar olmasına rağmen birim hücreler birbirlerine zayıf Van der Waals bağlarıyla bağlıdır. Ayrıca katmanlardaki eksi yükün fazlalığı durumunda bu fazlalık, değiştirilebilen, sodyum iyonlarıyla dengelenmektedir. Bu iyonlar MMT kristalinin etrafında ve kristal tabakalarının arasında yer alır. Ortamda su bulunması durumunda söz konusu iyonlar hidratlaşma eğilimindedirler ve bunun sonucu olarak, silikat tabakaları arasına kolaylıkla girebilen su, tabakalar arası mesafeyi büyütür ve şişmeye neden olmaktadır. Ayrıca tabakalar arasına giren su nedeni ile aralarındaki bağ zayıfladığından tabakalar belirli bir hareket kabiliyeti kazanmaktadır. Diğer bir deyişle su tarafından şişirilmiş MMT, bu olgu nedeni ile rigid bir yapı gösterememektedir [30].

Montmorillonit tabakalarının arasında  $\text{Na}(+1)$  ve  $\text{Ca}(+2)$  kanyonları bulunmaktadır. Bu kanyonlara değişebilen kanyonlar denir. Yer değiştirme tepkimeleriyle bu kanyonlar, başka maddelerle yer değiştirebilmektedirler. Bu değişim miktarı ise 100 gramlık örnekte yer değiştirebilen kanyonların millieşdeğer miktarı olarak tanımlanır. Birimi meq/100 g'dır [31].

### **2.4.3. Kompozitler**

İki ya da daha fazla sayıdaki aynı ya da farklı gruptaki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla, bu malzemelerin birleştirilmesiyle oluşan malzemelere “Kompozit Malzeme” denir. Başka bir ifadeyle birbirlerinin zayıf yönünü düzelterek daha üstün özellikler elde etmek amacı ile bir araya getirilmiş değişik tür malzemelerden ya da fazlardan oluşan malzemeler olarak da tanımlanabilirler. Her kompozitte matris ve takviye malzemesi olmak üzere genellikle iki tip madde bulunur. Bu malzemeler birbirlerinden farklı fiziksel özelliklere sahip olup bir araya getirilmeleri ile oluşan kompozit malzeme her ikisinden farklı özelliklere kavuşur [31].

#### **2.4.3.1. Polimerik Nanokompozitler**

Polimerlere sertlik kazandırmak ve dayanıklılıklarını geliştirmek, bariyer özelliklerini arttırmak, elektronik özelliklerini değiştirmek, yanmaya karşı dirençlerini arttırmak ve maliyeti düşürmek amacıyla partiküller/dolgu malzemeleri eklenmektedir. Son zamanlarda dolgu malzemeleri polimerler içine nanometre boyutunda dağıtıldığında, bu kompozitlerin sıradan polimerik kompozitlerden farklı özellikler gösterdiği gözlenmiştir. Bu yeni sınıf kompozitler polimerik nanokompozitler olarak ifade edilmektedir. Polimerik

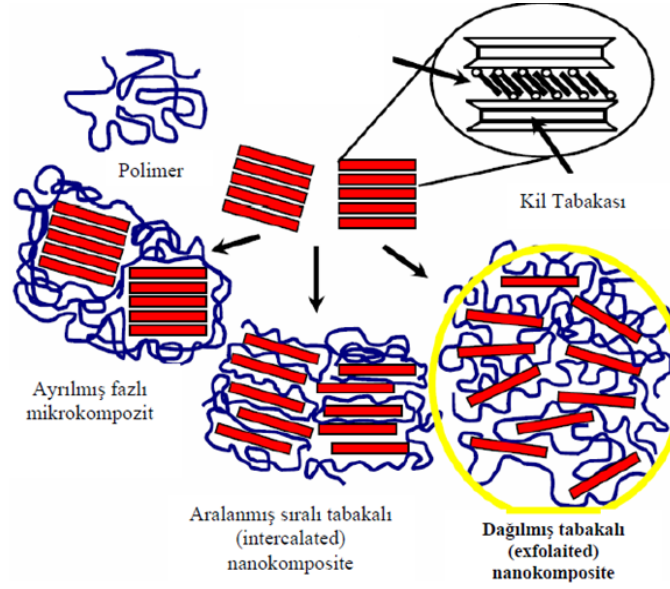


nanokompozitler, bileşenlerinden en az birinin bir ya da birden fazla boyutunun nanometre düzeyinde olması gereken polimerik kompozit malzemelerdir. Polimer nanokompozitler konusunda ilk çalışmalara 1987 yılında Toyota Araştırma Laboratuvarlarında (Toyota Central Research and Development Laboratories, JAPAN) başlanmış ve geliştirilen Naylon-6/doğal kil (montmorillonit) nanokompozitinin, poliamid (PA) ve konvansiyonel dolgularla hazırlanan PA kompozitlere göre birçok fiziksel üstünlükleri olduğu saptanmıştır. 1989 yılında bu çalışmanın sonuçlarının yayınlanmasından sonra tüm dünyada polimer nanokompozit çalışmaları hızla yaygınlaşmış ve farklı yapıdaki polimerlerin ve dolgu maddelerinin nanokompozit yapısı ve özelliklerine etkilerinin araştırılması yönünde büyük bir ivme kazanmıştır [32].

#### **2.4.3.2. Polimer-Kil Nanokompozit Çeşitleri ve Hazırlama Yöntemleri**

Polimer-kil nanokompozitleri son yıllarda geniş bir çalışma alanına yayılmıştır. Polimer-kil nanokompozitler, 1 ile 100 nm boyut aralığına sahip olup üstün termal ve mekanik özellikler gösteren yeni bir malzeme grubudur. Polimer nanokompozit olarak adlandırılan malzeme grubu, polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik ya da anorganik, doğal ya da sentetik ikinci bir faz veya dolgu maddesi gibi yapılar içeren plastik kompozitlerdir. Bu malzemeler ayrıca “nano dolgulu polimer kompozitler” ya da “anorganik-organik hibrit malzemeler” olarak da adlandırılırlar. Polimer matriksinde yayılmış dolgu malzemelerinin oluşturduğu bu materyal sınıf, yapının mekanik ve fiziksel özelliklerini geliştirmek için kullanılır. Bu değişim esnasında aynı zamanda morfolojik yapıları ve yüzey karakterleri de değişime uğrar. Nanokompozit yapısındaki nano dolgular çok küçük boyutlara sahiptirler ancak, çok düşük miktarlardaki yüklemelerde bile polimer içindeki konsantrasyonları yüksek olduğundan yüksek takviye edici etki sağlarlar. Nanokompozitlerde polimer matriksinin çekme ve uzaması korunurken sertliği ve rijitliği artar [33].

Polimer nanokompozitlerin de aralanmış tabaka yapısı (intercalated) ve dağılmış tabaka yapısı (exfoliated) ve ayrılmış fazlı mikrokompozit olmak üzere üç yapı çeşidi vardır. Bu yapılar Şekil 2.12 görülmektedir.



Şekil 2.12. Polimer kil kompozitlerin oluşumu.

**Aralanmış Tabakalı Nanokompozit Yapılar;** Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasında girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı nanokompozitlerdir. Düşük geçirgenlik ve dielektrik güçlerinin yanı sıra, non-lineer optik özellikleri ve elektriksel iletkenlikleri bu nanokompozitlerin en önemli özellikleridir. Aralanmış tabakalı nanokompozitler polimerlerin direkt araya katılmaları ya da aralanmış tabakalı nanokompozit monomerlerinin ‘eş-anlı’ polimerizasyonu ile sentezlenirler [33].

**Dağılmış Tabakalı Nanokompozit Yapılar;** Polimer-kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer fazı içinde, maksimum dağılım gösterdikleri durumdur. Aynı oranda kil içeren polimer-kil nanokompozit bileşimleri için, dağılmış polimer-kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler aralanmış tabakalı nanokompozit yapılarına göre daha fazladır. Bu sebeple dağılmış yapı nanokompozitlerin elde edilmesi genellikle çoğu polimer-kil nanokompoziti için hedeflenen ve aynı zamanda homojen dağılımın en belirgin şekilde gözlemlendiği durumdur. Dağılmış tabakalı nanokompozit yapı sentezinde en çok kullanılan yöntem “eş-anlı” polimerizasyon yöntemidir [33].

**Ayrılmış Fazlı Kompozitler;** Bu yapıdaki kompozitler mikrokompozit veya konvansiyonel olup mekanik özellikleri iyi olmasına rağmen, bariyer özellikleri zayıftır.

### ***Polimer-Nanokompozitlerin Hazırlama Yöntemleri;***

**1. Eş-Anlı (In-Situ) Polimerizasyon Metodu:** Bu yöntem, sıvı monomer içinde tabakalı silikatın şişmesi işlemidir. Bu metotta; polimerizasyon reaksiyonu sıvı monomer veya sıvı monomer solüsyonu içerisinde gerçekleşir. Bu yöntemin avantajı polimerin nano-dolgularla beraber sentezlenmesidir. Ayrıca yöntem, daha düşük molekül ağırlıklı monomer veya oligomer çözeltilerinin gelişmiş dağılım gösteren tabakalı silikat oluşturmasına yardımcı olmaktadır [32].

**2. Eriyikle Harmanlama (Melt Intercalation) Metodu:** Erimiş durumdaki polimer matriks ile tabakalı silikatın karıştırılmasıdır. Tabaka yüzeyi, seçilen polimer ile yeterli derecede uygun olduğunda, polimer, kil tabakalarını aralanmış tabaka yapılı (intercalated) veya dağılmış tabaka yapılı (exfoliated) nanokompozit şeklinde ayırır [32].

**3. Çözeltide Harmanlama Metodu:** Polimer ve kilin dağılımını sağlamak için bir çözücü kullanılır. Çözücünün uzaklaştırılması ile homojen bir polimer karışımı ve tabakalı silikat elde edilir. Bu yöntem en kolay ve temel polimerizasyon yöntemidir [32].

Tez çalışmasında polimer-kompozit adsorbent hazırlanırken çözeltide harmanlama yöntemi kullanılmıştır.

### 3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

#### 3.1. Kesikli Sistem

Kesikli sistem, adsorpsiyon dengesinin ve kinetiğinin incelendiği, giriş ve çıkışı olmayan, sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışan kapalı bir sistemdir. Kesikli sistemde adsorpsiyon sabitlerinin belirlenmesinde en genel metod, zamana bağlı olarak adsorplanan bileşenin derişimindeki değışiklikleri ölçmektir. Kesikli sistemin çalışma maliyetlerinin yüksek olması ve büyük ölçekli adsorpsiyona çevrilmesinde zorluklarının olması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu sistemde elde edilen veriler aşağıda ifade edilen eşitliklerle değerlendirilerek, adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon verimi vb. değerler saptanmıştır.

#### 3.1.1. Tek ve İki Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon ve Denge Adsorpsiyon Kapasiteleri

Tekli ya da ikili karışımda herhangi bir t zamanında birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan her bir bileşenin miktarı  $q_i$  (mg/g) Eşitlik 3.1.'de tanımlanmıştır.

$$q_i = \frac{(C_{o,i} - C_i)}{X} = C_{ad,i} / X \quad (3.1)$$

Burada,

$C_{o,i}$  : Tekli ya da ikili karışımda her bir bileşenin başlangıç derişimi ( mg/L)

$C_i$  : Tekli ya da ikili karışımda herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan her bir bileşenin derişimi ( mg/L)

$C_{ad,i}$  : Tekli ya da ikili karışımda herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanan her bir bileşenin derişimi ( mg/L)

$X$  : Adsorbentin çözeltideki derişimi (g/L)'dir.

Sistem dengeye ulaştığında  $C_i$  değeri  $C_{den,i}$ ,  $q_i$  değeri ise  $q_{den,i}$  olarak tanımlanır.

#### 3.1.2. Tek ve İki Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon ve Toplam Adsorpsiyon Verimi

Adsorpsiyon verimi, tekli bileşen adsorpsiyonunda dengede adsorplanan bileşen derişiminin başlangıç bileşen derişimine yüzde oranı olarak tanımlanmıştır (Eşitlik 3.2).

$$\% Ad = \frac{C_{ad,den}}{C_o} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada,

$C_{ad,den}$  : Dengede adsorplanan bileşen derişimi ( mg/L)'dir.

İkili karışımda toplam adsorpsiyon verimi dengede adsorplanan bileşenlerin derişimlerinin toplamının başlangıç derişimlerinin toplamına oranı olarak tanımlanmıştır (Eşitlik 3.3).

$$\% Ad_{top} = \frac{\sum_{i=1}^2 C_{ad,den,i}}{\sum_{i=1}^2 C_{o,i}} \times 100 \quad (3.3)$$

$C_{ad,den,i}$  : İkili karışımda dengede adsorplanan her bir bileşen derişimi ( mg/L)'dir.

$C_{o,i}$  : İkili karışımda her bir bileşenin başlangıç derişimi ( mg/L)'dir.

### 3.1.3. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemidir ve adsorplanan maddenin çözeltideki kalan derişimi ile katı adsorbent yüzeye tutunan miktarı arasında dinamik bir denge oluşana kadar devam eder. Dengenin bu halinde adsorplananın katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılım söz konusudur ve adsorbentin birim kütlesine adsorplanan madde miktarı artan bileşen derişimiyle doğrusal olmayan artış gösterir. Bu durumda adsorpsiyon dengesini göstermek için, sabit sıcaklıkta denge durumunda adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan miktarına karşı çözeltide adsorplanmadan kalan bileşen derişimi grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izoterm eğrileri elde edilir. Bu eğriler 'denge izotermi' olarak adlandırılır, denge modellerinin oluşturulmasında ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında çok önemli bir rol oynarlar. Belli şartlardaki izotermi bir modele uyarken başka şartlarda ise bu modele uymamaktadır. Bu nedenle genelde uygulanabilir tek bir denge modeli bulunmamaktadır. En genel kullanılan denge modelleri Langmuir ve Freundlich eşitlikleridir [34-36].

#### 3.1.3.1. Tek Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon Denge Modelleri

##### Langmuir Modeli

Langmuir modelinde katı adsorbent yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon merkezleri vardır, bu merkezlerin hepsi aynı enerji düzeyindedir ve adsorplanan maddeler adsorbent yüzeyinde doymun tek bir tabaka oluşturur. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengededir ve yüzeye adsorplanmış olan maddenin molekülleri birbirleriyle etkileşime girmezler. Langmuir modeli Eşitlik 3.4 ile ifade edilebilir.

$$q_{den} = \frac{Q^{\circ} b C_{den}}{1 + b C_{den}} \quad (3.4)$$

Burada,

$q_{den}$  : Dengede, birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g),

$C_{den}$  : Dengede, adsorplanmadan çözültide kalan bileşen derişimi (mg/L),

$b$  : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili adsorbatın adsorbente ilgisi ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren bir sabit (L/mg),

$Q^o$  : Adsorbent yüzeyinde tam bir tek tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)'dır.

$Q^o$  aynı zamanda adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir.

Eşitlik 3.4'ün doğrusallaştırmasıyla Eşitlik 3.5 elde edilir.

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{1}{bQ^o} + \frac{C_{den}}{Q^o} \quad (3.5)$$

$C_{den}/q_{den}$ 'e karşı  $C_{den}$  grafiğinin y eksenini kesim noktası  $1/b Q^o$ 'ı, eğimi ise  $1/Q^o$ 'ı verir.  $Q^o$  ve  $b$ 'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesinin olduğunu gösterir. Adsorpsiyon çok az, yani  $bC_{den} \ll 1$  ise, dengede birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı, çözültide adsorplanan madde miktarı ile orantılıdır. Bu durumda:

$$q_{den} = Q^o b C_{den} \quad (3.6)$$

olur. Adsorpsiyonun fazla olduğu durumda ise  $bC_{den} \gg 1$  olup, dengede birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı sabit kalır ve Eşitlik 3.7 ile ifade edilir [37-41].

$$q_{den} = Q^o \quad (3.7)$$

### **Freudlich Modeli**

Adsorpsiyon ısısı ile değişen homojen olmayan yüzey enerjileri için Freundlich modeli tanımlanmıştır. Bu model Langmuir adsorpsiyon eşitliğindeki enerji ile ilgili terimin ( $b$ ), yüzey örtüsünün ( $q$ ) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade eder ve Eşitlik 3.8 ile tanımlanabilir.

$$q_{den} = K_F C_{den}^{1/n} \quad (3.8)$$

Burada,

$K_F$  : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan maddeye bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti ( $L^{1/n} mg^{1-1/n} /g$ ),

$n$  : Adsorpsiyonun şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir.

Eşitlik 3.8'in doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 3.9'daki gibidir.

$$\ln q_{\text{den}} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{\text{den}} \quad (3.9)$$

$\ln q_{\text{den}}$ 'e karşı  $\ln C_{\text{den}}$  grafiğinin eğiminden  $1/n$ , y eksenini kesim noktasından ise  $\ln K_F$  bulunur. Freundlich eşitliğinde  $n > 1$  olup,  $n$  ve  $K_F$  parametreleri genellikle sıcaklık artışıyla azalır.  $K_F$  ve  $n$  değerlerinin büyük olması, adsorbentin, adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir.

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir. Heterojen yüzeylerdeki değişik aktif bağlanma merkezlerini içerdiğinden dolayı Freundlich modeli, Langmuir modelinden daha gerçekçi bir yaklaşımdır [ 40-43].

### 3.1.3.2. İki Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon Denge Modelleri

İki bileşenli sistemlerde adsorpsiyon dengesinin matematiksel olarak tanımlanmasında, çok bileşenli sistemler için türetilmiş eşitliklerin iki bileşenli sistemlere indirgenmiş şekilleri kullanılmaktadır. Genellikle çok bileşenli sistemlerde bileşenler arasında bir etkileşim söz konusudur. Çoklu karışım içinde bileşenlerin birbirleriyle etkileşimleri birbirlerinin adsorpsiyonunu azaltıcı (antagonistik), arttırıcı (sinerjistik) ya da etkilemeyen (non-interaktif) yönde olabilir. İkili karışımlarda pozitif ve negatif etkileşen sistemler için türetilmiş Langmuir modelleri en çok kullanılan modeldir.

***-Bileşenlerin Birbirlerinin Adsorpsiyonunu Arttırdığı (Sinerjistik) Sistemler için***

***Türetilmiş Langmuir Modeli;***

Tek bileşen Langmuir adsorpsiyon modeli, Eşitlik 3.10'da verilen şekle dönüştürülerek çok bileşenli sinerjistik sistemler için kullanılmaktadır.

$$q_{\text{den},i} = \frac{Q^o b_i C_{\text{den},i}}{1 + b_i C_{\text{den},i}} [1 + F_i(C)]_i \quad (3.10)$$

Burada  $F_i(C)$ ,  $i$  adsorplananı için tek bileşenli Langmuir izoterminden, çok bileşenli adsorpsiyon izotermine olan değişimi gösterir.  $(1 + F_i(C))_i$  terimi ise aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Eşitlik 3.11).

$$F_i(C) = \frac{\sum_{j=1, j \neq i}^N K_{ij} C_{ij}}{\sum_{j=1}^N K_{ij} C_{ij}} \quad (3.11)$$

Burada  $C_{ij}$ , adsorplanan  $j$ 'nin başlangıç derişimini gösterir;  $K_{ij}$  ise adsorplanan  $j$  için bir modifikasyon katsayısıdır. Modelin iki bileşenli sistem için eşitlikleri Eşitlik 3.12 ve 3.13'de verilmiştir.

$$q_{den,1} = \frac{Q_1^o b_1 C_{den,1}}{1 + b_1 C_{den,1}} \left[ 1 + \frac{K_2 C_{o2}}{K_1 C_{o1} + K_2 C_{o2}} \right] \quad (3.12)$$

$$q_{den,2} = \frac{Q_2^o b_2 C_{den,2}}{1 + b_2 C_{den,2}} \left[ 1 + \frac{K_1 C_{o1}}{K_1 C_{o1} + K_2 C_{o2}} \right] \quad (3.13)$$

Eşitliklerde,  $Q_i^o$  ve  $b_i$  tekli sistem adsorpsiyon izotermelerinden;  $K_{ij}$  değerleri ise ikili sistem adsorpsiyon verilerinin çözümlenmesiyle elde edilir.

#### ***-Bileşenlerin Birbirlerinin Adsorpsiyonunu Azalttığı (Antagonistik) Sistemler için Türetilmiş Langmuir Modeli***

Bileşenlerin birbirlerinin adsorpsiyonunu azalttığı çok bileşenli sistemlerde tek bileşen adsorpsiyonunda bulunan Langmuir adsorpsiyon sabitleri kullanılarak elde edilen antagonistik sistemler için türetilmiş Langmuir modeli Eşitlik 3.14'de sunulmuştur:

$$q_{den,i} = \frac{Q_i^o b_i (C_{den,i} / \eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N b_j (C_{den,j} / \eta_i)} \quad (3.14)$$

İki bileşenli sistemde bu modelin iki bileşenli sistemlere indirgenmiş şekli kullanılmaktadır. Bu eşitlik de Eşitlik 3.15'de sunulmuştur:

$$q_{den,1} = \frac{Q_1^o b_1 \frac{C_{den,1}}{\eta_1}}{1 + b_1 \frac{C_{den,1}}{\eta_1} + b_2 \frac{C_{den,2}}{\eta_2}} \quad (3.15)$$



Burada,

$q_{den,1}$  : Birinci bileşenin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan miktarı (mg/g),

$C_{den,1}$  : Birinci bileşenin dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan derişimi (mg/L),

$C_{den,2}$  : İkinci bileşenin dengede adsorplanmadan çözeltide kalan derişimi (mg/L),

$Q^o_1$  : Birinci bileşene ait Langmuir adsorpsiyon sabiti (mg/g),

$b_1$  : Birinci bileşene ait Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg),

$b_2$  : İkinci bileşene ait Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg),

$\eta_1$  ve  $\eta_2$  : Birinci ve ikinci bileşenlere ait Langmuir düzeltme sabitleridir.

Eşitlik 3.15 ikinci bileşen için de aynı şekilde yazılabilir [44].

### 3.1.4. Tek Bileşenli Sistemde Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Bir adsorpsiyon prosesi;

1. Adsorbanın film tabakasından adsorbentin yüzeyine taşınımı (dış taraf kütle aktarımı),
2. Adsorbanın yüzeyden içerdeki aktif merkezlere aktarımı (partikül içi difüzyon),
3. Adsorbanın aktif yüzeylere bağlanması şeklinde gerçekleşir. Bu basamakların bir veya birkaçı adsorpsiyonu kontrol eden hız basamakları olabilir. Adsorpsiyon hız kontrol basamaklarını ve adsorpsiyonun nasıl gerçekleştiğini araştırmak için çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır.

#### 3.1.4.1. Tek Bileşenli Sistemde Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Hesaplanması

Adsorplanan bileşen derişiminin zamanla değışimi ile sıvı-film kütle aktarım katsayısı,  $k_1$  arasındaki ilişki Eşitlik 3.16'de gösterilmiştir.

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 A (C - C_s) \quad (3.16)$$

Burada,

$k_1$  : Sıvı-film kütle aktarım katsayısı (cm/dk),

$C$  : Herhangi bir t anındaki çözeltide bulunan yığın bileşen derişimi (mg/L),

$C_s$  : Herhangi bir t anındaki partikül yüzeyindeki adsorplanan bileşen derişimi (mg/L),

$A$  : Kütle aktarımı için özgül yüzey alanı (cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>)'dür.

$k_1$  genel olarak partikül boyutu, hidrodinamik koşullar ve sistemin fiziksel özelliklerinin bir fonksiyonudur. Partikül içi difüzyonun ihmal edildiği  $t = 0$  anında  $C = C_0$  alınabilir. Bu durumda dış taraf kütle aktarımı adsorplanan bileşenin başlangıç adsorpsiyon hızı ile karakterize edilir. Yukarıda yapılan varsayımlardan sonra Eşitlik 3.16 Eşitlik 3.17'ye dönüşür.

$$\left( \frac{d(C/C_0)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = -k_1 A \quad (3.17)$$

Özgül yüzey alanını belirlemek mümkün olmadığından dolayı, partikül dış yüzey alanı düşük poroziteden dolayı yaklaşık olarak özgül yüzey alanı olarak alınabilir. Partiküllerin küresel olduğu kabulüyle, özgül yüzey alanı Eşitlik 3.18'den bulunabilir.

$$A = \frac{6X_0}{d_p \rho} \quad (3.18)$$

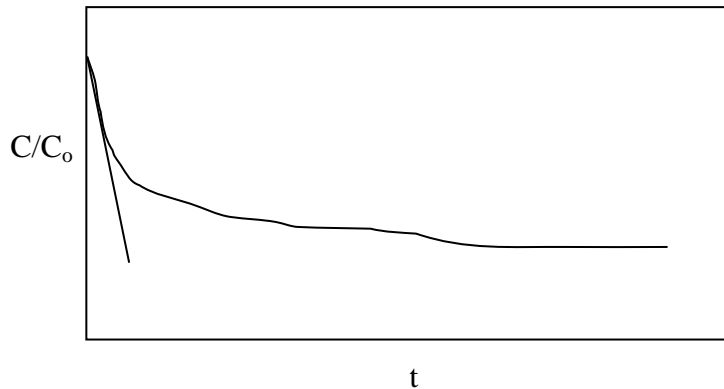
Burada,

$X_0$  : Çözeltideki adsorbent derişimi (g/L),

$d_p$  : Partikül çapı (cm),

$\rho$  : Partikül yoğunluğu (g/L) olarak tanımlanır.

$C/C_0$ 'a karşı  $t$  grafiğine (Şekil 3.1)  $t = 0$  anında çizilen teğetlerin eğiminden başlangıç adsorpsiyon hızları ve bu değerlerden yararlanarak da kütle aktarım katsayıları bulunur.  $C_0$  ile kütle aktarım katsayısı arasındaki ilişki doğrusal ise adsorpsiyonun tamamını dış taraf kütle aktarımı kontrol eder [45,46].



Şekil 3.1.  $C/C_0$ 'a karşı  $t$  grafiği

### 3.1.4.2. Tek Bileşenli Sistemde İç Difüzyon Hız Sabitinin Hesaplanması

Şekil 3.2.'de gösterildiği gibi birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarının ( $q$ ),  $t^{0.5}$  ile değişiminde I. bölge dış taraf kütle aktarım direncine işaret etmektedir. Weber-Morris ve McKay-Poots tarafından geliştirilen modele göre  $q$ 'nun  $t^{0.5}$  ile doğrusal değiştiği II. bölge ise partikül içi difüzyonun hız kısıtlayan basamak olduğunu gösterir ve doğrunun eğimi iç difüzyon hız sabitinin hesaplanmasında kullanılabilir (Eşitlik 3.19). III. bölge ise adsorpsiyonun tamamının partikül içi difüzyon tarafından kontrol edilmediğini, başka mekanizmalarında adsorpsiyon hızının kontrolünde etkin olduğunu göstermektedir [47].

$$q=f\left(\frac{Dt}{r_p}\right)^{0.5}=Kt^{0.5} \quad (3.19)$$

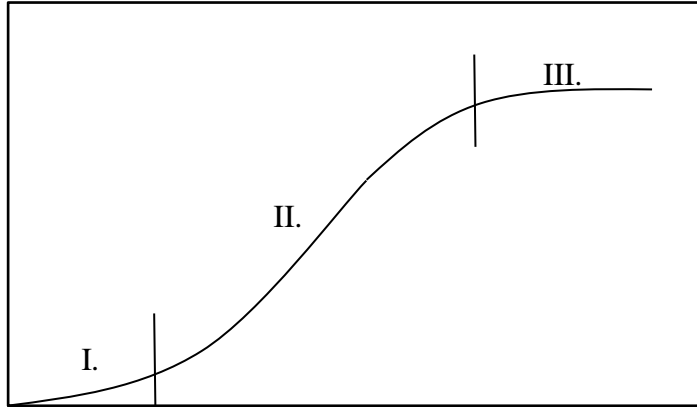
Burada,

D : Partikül içi difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{dk}$ )

$r_p$  : Partikül yarıçapı (cm),

K : İç difüzyon hız sabiti ( $\text{mg}/\text{g}.\text{dk}^{0.5}$ ) olarak tanımlanır.

$t^{0.5}$  ile iç difüzyon hız sabiti arasındaki ilişki doğrusal ise adsorpsiyonun tamamını partikül içi difüzyon kontrol eder [48-50].



Şekil 3.2.  $q$ 'ya karşı  $t^{0.5}$  grafiği

### 3.1.4.3. Tek Bileşenli Sistemde Adsorpsiyon Kinetik Sabitlerinin Hesaplanması

Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesinde literatürde, birinci ve ikinci dereceden olmak üzere iki farklı pseudo (görünür) denklem kullanılmaktadır. Birinci dereceden pseudo denklem bazı kaynaklarda Lagergren eşitliği olarak da geçmektedir.

#### *Birinci Derece Pseudo Kinetik*

Lagergren'in adsorbent kapasitesini baz alıp önerdiği birinci derece kinetik model Eşitlik 3.20'de verilmektedir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{1,ad} (q_{den} - q) \quad (3.20)$$

Burada  $k_{1,ad}$  birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ( $dk^{-1}$ ) dir.  $t = 0$ ,  $q = 0$  ve  $t = t'$ de  $q = q$  sınır koşulları uygulanıp Eşitlik 3.20'nin integrali alınarak Eşitlik 3.21 elde edilir.

$$\log (q_{den} - q) = \log q_{den} - \frac{k_{1,ad}}{2,303} t \quad (3.21)$$

Bu kinetik modelin uygulanabilirliği;  $\log(q_{den}-q)$ 'ya karşı  $t$  grafiğinin bir doğru vermesiyle mümkündür.  $q_{den}$  ve  $k_{1,ad}$  değerleri doğrunun eğimi ve  $y$  eksenini kesim noktasından hesaplanabilir. Ancak bu model, pek çok durumda toplam adsorpsiyon süresi için geçerli değildir, genellikle adsorpsiyon prosesinin ilk 20-30 dakikası için uygulanabilir. Ayrıca, doğru deneysel  $q_{den}$  değerlerinin tayini  $t = \infty$ 'da mümkün olacağından birinci derece kinetik model genellikle iyi uyum göstermez [43].

#### *İkinci Derece Pseudo Kinetik*

İkinci derece pseudo kinetik model de yine aynı şekilde katı fazın adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanmaktadır. Birinci kinetik modelin tersine bu model, tüm adsorpsiyon sürecini tahmin edebilir. İkinci derece model Eşitlik 3.22 ile gösterilebilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{2,ad} (q_{den} - q)^2 \quad (3.22)$$

Bu eşitlikte  $k_{2,ad}$  ikinci derece adsorpsiyon hız sabitidir ( $g/mg.dk$ ). Yine aynı şekilde  $t = 0$ 'da  $q = 0$  ve  $t = t'$ de  $q = q$  sınır koşulları uygulanıp Eşitlik 3.22'nin integrali alındığı takdirde Eşitlik 3.23 elde edilir.

$$\frac{1}{q_{den} - q} = \frac{1}{q_{den}} + k_{2,ad} t \quad (3.23)$$

Eşitlik 3.23 yeniden düzenlenirse Eşitlik 3.24’de verilen doğrusallaştırılmış şekil elde edilir.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad} \cdot q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}} t \quad (3.24)$$

$t/q$ 'ya karşı  $t$  doğrusunun eğiminden ve  $y$  eksenini kesim noktasından  $q_{den}$  ve  $k_{2,ad}$  değerleri hesaplanabilir [51].

### 3.2. Sürekli Düzendeki Çalışan Dolgulu Kolon

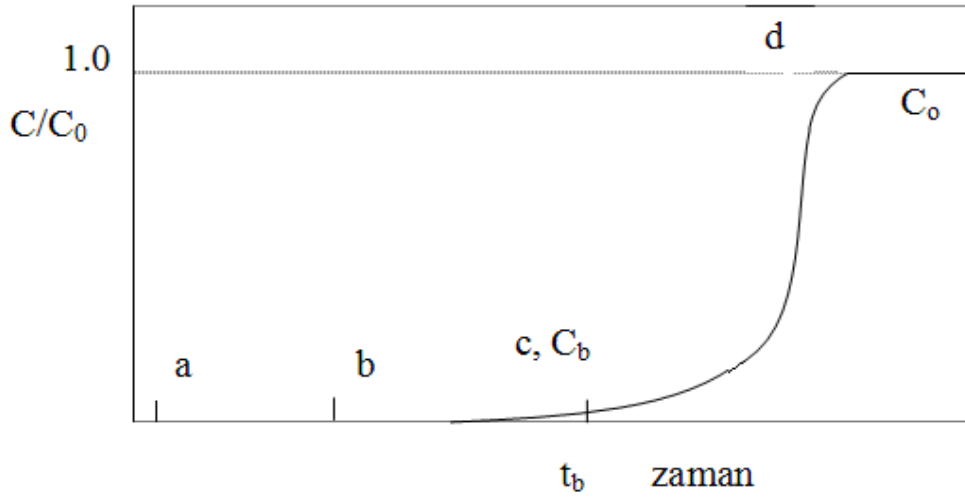
Adsorbent partiküllerin doldurulmasıyla elde edilen ve sürekli düzendeki çalışan dolgulu kolonlar, gaz veya sıvı akışkanların adsorpsiyon işlemlerinde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Dolgulu kolonlar, sistem denetiminin kolay olması bakımından oldukça avantajlı sistemlerdir. Bu tür sistemler, kesikli sistemlere göre daha karmaşıktır [52-54].

Dolgulu kolonda adsorpsiyon sırasında, akışkan ve katı fazlardaki adsorplanan derişimi yatağın konumuyla değiştiği gibi zamanla da değişir. Adsorplananın derişiminin kolon yüksekliği ve zamanla değişiminin bilinmesi ve kolona ait kinetik sabitlerin saptanması kolon tasarımı için oldukça önemlidir. Bunların saptanması için çözültide adsorplanmadan kalan bileşen derişiminin kolon yüksekliği boyunca ve zamanla değişimini; adsorplanan bileşenin katı yüzey üzerindeki adsorpsiyonunun zamanla değişimini gösteren kütle denkliklerinin yapılması gerekmektedir.

#### 3.2.1. Tek ve İki Bileşenli Sistemlerde Kırılma (Breakthrough) Eğrilerinin Elde Edilmesi

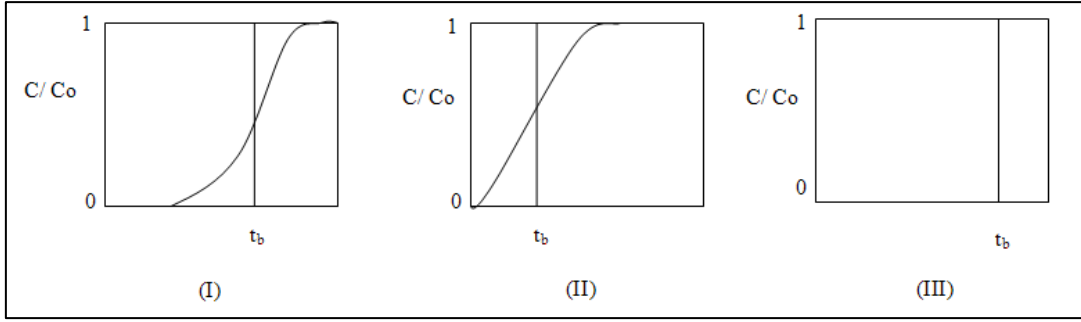
Tekli ve ikili karışımlarla dolgulu kolonda yapılan çalışmalarda her bileşen için çıkış derişimi/besleme derişimi ( $C/C_o$ )’ne karşı toplam akış süresi ( $t$ ) veya toplam kolona yollanan çözülti hacmi ( $V$ , ml) grafiğe alınarak o bileşene ait kırılma eğrisi elde edilir. Dolgulu kolonda adsorpsiyon, kolonun sıvı girişine yakın tabakalarında başlar. Eğer kolon yeteri kadar yüksekse Şekil 3.3.’de (a) ile gösterildiği gibi, ilk anda kolon çıkışında hemen hemen hiç adsorplanan kalmaz ( $C/C_o=0$ ). Çözülti kolonda akmaya devam ettiğinde, doymun bölge zamanla kolon boyunca ilerler. Doymun bölgenin kolon içerisindeki ilerleme hızı, sıvının akış hızından çok daha yavaştır. Yatağın çözültiyle ilk karşılaştığı tabaka pratik olarak doymuştur ve akışkan yığınının adsorpsiyonu derişim değişimlerinin çabuk olduğu doymun bölgenin sonunda gerçekleşir. Bir müddet sonra (b) ile gösterildiği gibi kabaca yatağın yarısı çözültiyle doyurulmuştur. Fakat  $C/C_o$  oranı hala sıfırdır. Zamanla doymun bölge yatak sonuna yakın pozisyona kadar ilerler ve çözültideki çözünen derişimi aniden fark edilir bir şekilde yükselir. Bu durum Şekil 3.3. (c)’de gösterildiği gibi kırılma

eğrisinde ilk yükseliş değerinin okunmasına sebep olur. Bu derişim değeri ( $C_b$ ) kırılma noktası (breaking point) olarak adlandırılır. Daha sonra çıkan akımdaki çözünen derişimi hızla artar, bu adsorpsiyon bölgesi boyunca yatağın yatağın sonuna kadar devam eder ve (d) noktasından hemen sonra  $C_0$  değerine çok yaklaşmış olur ( $C/C_0=1$ ). Bu andan itibaren eğer çözelti akmaya devam ederse, tüm tanecikler besleme çözeltisiyle dengeye gelineceye kadar adsorpsiyonda çok az bir etki görülür. Kırılma eğrisinin şekli ve görülme zamanı sabit yatak adsorplayıcılarının çalıştırılma yöntemini büyük ölçüde etkiler. Eğri genellikle S şeklini alır fakat dik olabileceği gibi daha yatay da olabilir. Kırılma eğrisine ulaşılması için geçen süre yatak derinliğinin azalması, adsorbent tanecik çapının, besleme akış hızının ve giriş derişiminin artması ile düşer.



Şekil 3.3. Dolgulu kolonda kırılma eğrisinin oluşumu

Adsorbent kapasitesinin büyük bir kısmı kırılma noktasına kadar kullanılmaktadır. Yatak uzunluğuna oranla eğer kütle aktarım alanı darsa, kırılma eğrisinin daha dik olması beklenir (Şekil 3.4.I). Kütle aktarımı bölgesi hemen hemen yatak kadar uzunsa kırılma eğrisi oldukça geniş S şeklinde olur (Şekil 3.4.II). Dar bir kütle aktarım bölgesi adsorbent daha verimli kullanılır olması ve rejenerasyonda enerji maliyetinin düşürülmesi amacıyla istenilen bir durumdur. Eksenel dağılım etkisinin ve kütle aktarım direncinin olmadığı ideal durumlarda, kütle aktarım bölgesinin çok küçük olması ve kırılma eğrisinin tüm katı doyduğunda 0'la 1 (boyutsuz derişim eksen) arasında dik bir çizgi olarak şekillenmesi beklenir (Şekil 3.4.III) [52].



Şekil 3.4. Dolgulu kolonda adsorpsiyon bölgesinin değişimi

Adsorpsiyon sonucu elde edilen kırılma eğrileri adsorpsiyon hızı, adsorpsiyon mekanizması, akış hızı, beslemedeki çözünen madde derişimi ve adsorpsiyon yatak yüksekliği hakkında bilgiler taşır. Genelde kırılma noktasının oluşumu yatak yüksekliğinin azalmasıyla, tanecik büyüklüğü, akış hızı ve besleme derişiminin artmasıyla azalır.

### 3.2.2. Tek ve İki Bileşenli Sistemlerde Dolgulu Kolonda Denge Değerlerinin Tanımlanması

Tekli ve ikili karışımlarla dolgulu kolonda yapılan çalışmalarda dengede adsorplanan her bir bileşen miktarı (kolon kapasitesi) ( $q_{den,i}$ ), toplam akış süresi sonundaki kolondaki adsorbentün birim ağırlığı başına adsorplanan bileşen miktarı olarak Eşitlik 3.25. ile tanımlanmıştır [53].

$$q_{den,i} = q_{top} / W \quad (3.25)$$

Burada,

$q_{den,i}$  : Tekli yada ikili karışımdaki her bir bileşene ait kolon denge kapasitesi (mg/g),

$q_{top}$  : Toplam adsorplanan bileşen miktarı (mg),

$W$  : Kolondaki adsorbent miktarı (g)'dir.

Dolgulu kolonda toplam adsorplanan madde miktarı ( $q_{top}$ ), Eşitlik 3.26 yardımıyla bulunabilir.

$$q_{top} = A_i Q / 1000 = Q / 1000 \int_0^{t_{to}} C_{ad,i} dt \quad (3.26)$$

Burada,

$Q$  : Besleme akış hızı (mL/dk),

$A_i$  : Tekli yada ikili karışımdaki her bir bileşenin adsorpsiyon eğrisinin altında kalan alan (mg.dk / L) dir.

Adsorpsiyon eğrisinin altında kalan alanın bulunması amacıyla, belli bir besleme derişimi ve akış hızında, tekli yada ikili karışımdaki her bir bileşenin derişimi ( $C_{ad,i}$ ) zamana karşı grafiğe geçirilmiş ve adsorpsiyon eğrisinin altında kalan alan ( $A_i$ ) Eşitlik 3.27'den hesaplanmıştır.

$$A_i = \int_0^{t_{\infty}} C_{ad,i} dt \quad (3.27)$$

Burada,

$t_{\infty}$  : Toplam akış süresi (dk), ( $C/C_o$ 'ın 1 olması için geçen süre)

$C_{ad,i}$  : Tekli yada ikili karışımdaki her bir bileşenin adsorplanan derişimi (mg/L) dir.

Bu durumda toplam adsorplanan bileşen miktarı ( $q_{top}$ ) Eşitlik 3.26.'dan bulunur. Dolgulu kolonda, tekli yada ikili karışımdaki her bir bileşenin dengede adsorplanmadan kalan derişimi ( $C_{den,i}$ ) ise, toplam akış süresi sonunda, adsorplanmadan kalan bileşen miktarının kolondan geçirilen toplam çözelti hacmine oranı olarak tanımlanmış ve Eşitlik 3.28.'te verilmiştir.

$$C_{den,i} = \left( \frac{M_{top} - q_{top}}{V_{top}} \right) 1000 \quad (3.28)$$

Burada,

$C_{den,i}$  : Tekli ya da ikili karışımda dolgulu kolonda dengede adsorplanmadan kalan bileşen derişimi (mg/L),

$M_{top}$  : Dolgulu kolona toplam akış süresince yollanan bileşen(ler)in miktarı (mg),

$V_{top}$  : Dolgulu kolondan geçirilen toplam çözelti hacmi (mL) dir.

Dolgulu kolona toplam akış süresince yollanan bileşen(ler)in miktarı ( $M_{top}$ ) ise Eşitlik 3.29. ile tanımlanmıştır.

$$M_{top} = \sum(C_{o,i} Q t_{\infty}) / 1000 \quad (3.29)$$

Burada,

$C_{o,i}$  = Tekli ya da ikili karışımda her bir bileşenin besleme derişimi (mg/L)'dir.



### 3.2.3. Tek ve İki Bileşenli Sistemlerde Dolgulu Kolonda Kolon Performansı (Kolon Verimi)'nin Hesaplanması

Dolgulu kolonda kolon performansı, ideal tıpa tipi akış kabulü yapılarak, tekli ve ikili karışımlarda adsorplanan toplam madde miktarının dolgulu kolona toplam akış süresince yollanan toplam madde miktarına oranı olarak tanımlanmıştır (Eşitlik 3.30).

$$(\%P) = \frac{q_{top}}{M_{top}} \times 100 = \left[ \frac{\int_0^{t_{\infty}} C_{ad,i} dt}{C_{o,i} t_{\infty}} \right] \times 100 \quad (3.30)$$

İki bileşenli sistem için ise toplam kolon performansı her bileşene ait toplam adsorplanan bileşen miktarları toplamının kolona yollanan her iki bileşenin toplam miktarına oranı olarak tanımlanmış ve Eşitlik 3.31.'de verilmiştir.

$$(\%TopP) = \left[ \frac{\int_0^{t_{\infty 1}} C_{ad1} dt + \int_0^{t_{\infty 2}} C_{ad2} dt}{C_{o1} t_{\infty 1} + C_{o2} t_{\infty 2}} \right] \times 100 = \left( \frac{q_{top1} + q_{top2}}{M_{top1} + M_{top2}} \right) \times 100 \quad (3.31)$$

$t_{\infty 1}, t_{\infty 2}$  : Her bileşene ait toplam akış süresi (dk)

$C_{ad1}, C_{ad2}$  : Her bir bileşenin adsorplanan derişimi (mg/L)

$C_{o1}, C_{o2}$  : Her bir bileşenin besleme başlangıç derişimi (mg/L)

$q_{top1}, q_{top2}$  : Her bir bileşene ait toplam adsorplanan bileşen miktarı (mg)

$M_{top1}, M_{top2}$  : Her bir bileşene ait kolona yollanan toplam bileşen miktarı (mg)'dir.

### 3.2.4. Tek Bileşenli Kolon Adsorpsiyonunda Kırılma Eğrilerini Tahmin Edilmesi

Dolgulu kolonda adsorplananın derişiminin zamanla ve kolon yüksekliği ile değişiminin bilinmesi ve kolona ait kinetik sabitlerin saptanması kolon tasarımı için oldukça önemlidir. Bunların saptanması için çözümlerde adsorplanmadan kalan bileşen derişiminin kolon yüksekliği boyunca ve zamanla değişimini; adsorplanan bileşenin katı yüzey üzerindeki adsorpsiyonunu gösteren kütle denkliklerinin (3.32. ve 3.33.) yapılması gerekmektedir.

$$\varepsilon \frac{\partial C_b}{\partial t} + U_o \left( \frac{\partial C_b}{\partial Z} \right) + (1-\varepsilon) \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right) = E \left( \frac{\partial^2 C_b}{\partial Z^2} \right) \quad (3.32)$$

$$(1-\varepsilon) \left( \frac{\partial q_{dk}}{\partial t} \right) = r \quad (3.33)$$

Burada;

$q$  : Kolonda adsorbentin adsorpladığı bileşen derişimi (mg/L),

$C_b$  : Kolon içindeki yığın bileşen derişimi (mg/L),

$Z$  : Kolon yüksekliği (cm),

$U_o$  : Boş kule hızı (cm/dk),

$\varepsilon$  : Kolon gözenekliliği,

$E$  : Dağılım katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{dk}$ ),

$r$  : Adsorpsiyon hızı (mg/L.dk)'dır.

Kolon adsorpsiyon prosesinin yatışkın durumda olmamasından dolayı bu diferansiyel denkliklerin yazılması ve çözülmesi çok zordur. Bu konuda çalışan bazı araştırmacılar pratik kırılma eğrilerini tahmin edebilen denklikler türetmişlerdir. Bunlardan en çok kullanılanlar aşağıda açıklanmıştır.

#### 3.2.4.1. Adams-Bohart Modeli

Adams-Bohart modeli kırılma eğrisinin ilk kısmını ifade eden bir modeldir [55,56]. Bu modelde kütle aktarım hızları aşağıdaki eşitliklerle ifade edilmiştir.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k_{AB}qC$$

$$\frac{\partial C}{\partial Z} = -\frac{k_{AB}}{U_o}qC$$

Burada;

$k_{AB}$  : Adams-Bohart kinetik sabiti (L/mg.dk)'dir.

Bu diferansiyel eşitliklerin çözümünde bazı kabuller yapılmıştır.

i. Derişim alanı küçüktür yani  $C < 0.15 C_o$ 'dır.

ii.  $t \rightarrow \infty$ ,  $q \rightarrow N_o$ 'dır. Burada  $N_o$  doygunluk derişimi (mg/L)'dir.

Bu kabullerle diferansiyel eşitlikler çözüldüğünde  $k_{AB}$  ve  $N_o$  parametrelerine bağlı olarak Eşitlik 3.34. bulunmuş olur.

$$\ln \frac{C}{C_o} = k_{AB} C_o t - k_{AB} N_o \frac{Z}{U_o} \quad (3.34)$$

$\ln C/C_o$ 'a karşı  $t$  grafiğinin eğiminden  $k_{AB}$ ,  $y$  eksenini kesim noktasından ise  $N_o$  sabitleri bulunabilir, bu sabitler yardımıyla  $C/C_o$  değerleri zamana bağlı olarak hesaplanabilir ve teorik kırılma eğrileri elde edilebilir.

### 3.2.4.2. Wolborska Modeli

Wolborska modeli de düşük derişim aralığında kırılma eğrilerini ifade eder. Bu modelin kullandığı sabit yatak dolgulu kolon kütle aktarım eşitlikleri aşağıda verilmiştir [55,57].

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} + U_o \left( \frac{\partial C_b}{\partial Z} \right) + \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right) = D \left( \frac{\partial^2 C_b}{\partial Z^2} \right) \quad (3.35)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -v \left( \frac{\partial q}{\partial Z} \right) = \beta_a (C_b - C_s) \quad (3.36)$$

Burada;

$C_s$  : Katı-sıvı ara yüzeyindeki bileşen derişimi (mg/L),

$v$  : Aktarım hızı (cm/dk),

$D$  : Eksenel difüzyon katsayısı (cm<sup>2</sup>/dk),

$\beta_a$  : Dış kütle aktarımı için kinetik katsayı (1/dk)'dır.

Bu denkliklerin çözümünde bazı kabuller yapılmıştır:

- i.  $C_s \ll C_b, v \ll U_o$
- ii.  $t \rightarrow 0, D \rightarrow 0$ 'dır.

Bu kabullerle yukarıdaki eşitlikler çözüldüğünde Eşitlik 3.37 bulunmuş olur.

$$\ln \frac{C}{C_o} = \frac{\beta_a C_o}{N_o} t - \frac{\beta_a Z}{U_o} \quad (3.37)$$

Burada  $\beta_a$  Eşitlik 3.38 ile tanımlandığı gibidir.

$$\beta_a = \frac{U_o^2}{2D} \left( \sqrt{1 + \frac{4\beta_o D}{U_o^2}} - 1 \right) \quad (3.38)$$

Burada  $\beta_o$  eksenel dağılım katsayısının ihmal edildiği durumdaki dış taraf kütle aktarım katsayısıdır. Kısa yataklarda ya da yüksek akış hızlarında  $\beta_a = \beta_o$ 'dır.  $v$  ise Eşitlik 3.39 ile tanımlanabilir.

$$v = \frac{U_o C_o}{N_o + C_o} \quad (3.39)$$

Wolborska eşitliği,  $\beta_a/N_o = k_{AB}$  olduğu durumlarda Adams-Bohart eşitliğine denk olmaktadır. Yine  $\ln C/C_o$ 'a  $t$  grafiği çizildiğinde, doğrunun  $y$  eksenini kesim noktasından  $\beta_a$  eğiminden ise  $N_o$  kinetik sabitleri bulunmuş olur.

### 3.2.4.3. Thomas Modeli

Kırılma eğrisi tahmininde en çok kullanılan modellerden biri de Thomas modelidir. Bu model adsorpsiyon kapasitesinin bulunmasında kullanılabilen tek modeldir. Ayrıca bu model dış taraf kütle aktarımının ve adsorpsiyon kinetiğinin toplam etkisinin gözlemlendiği, iç difüzyon etkilerinin ihmal edildiği durumlar için geçerlidir ve Eşitlik 3.40. ile tanımlanır.  $q_o$  değerlerinin, Eşitlik 3.25.'de tanımlanan  $q_{den,i}$  değerlerine yakın çıkması, Thomas modelinin sistemin tanımlanmasında uygun olduğunu gösterecektir [55,58].

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{Q}(q_o W - C_o V)\right)} \quad (3.40)$$

Burada;

$k_{Th}$  : Thomas hız sabiti (mL/dk.mg),

$q_o$  : Thomas modeline göre hesaplanan kolon kapasitesi (mg/g)'dir.

Eşitlik 3.40'ın doğrusallaştırılmış şekli aşağıda Eşitlik 3.41 ile verilmiştir.

$$\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_o W}{Q} - \frac{k_{Th} C_o}{Q} V \quad (3.41)$$

$\ln[(C_o/C)-1]$ 'e karşı  $V$  grafiğe geçirilirse, çizilen doğrunun eğiminden  $k_{Th}$ ,  $y$  eksenini kesim noktasından ise  $q_o$  bulunabilir.

Thomas modelinin zayıf yanı, ikinci derece reaksiyon kinetiğine dayanıyor olmasıdır. Adsorpsiyon, kimyasal reaksiyon kinetiği ile sınıflandırılmaz ve çoğunlukla partikül içi difüzyon ile kontrol edilir.

#### 3.2.4.4. Yoon- Nelson Modeli

Yoon-Nelson modeli, adsorpsiyon ve kırılma eğrisi tahmininden kullanılan basit bir modeldir. Bu modelin avantajı adsorplananın özelliklerine, adsorbentin türüne ve adsorpsiyon yatağının fiziksel özelliklerine bağlı olmamasıdır [55,59] Model eşitliği;

$$\ln \frac{C}{C_0 - C} = k_{YN} t_b - \tau k_{YN} \quad (3.42)$$

şeklindedir.

Burada;

$k_{YN}$  : Yoon-Nelson hız sabiti (1/dk),

$\tau$  : % 50 adsorplama için gerekli zaman (dk),

$t_b$  : Kırılma zamanı (dk)'dır.

$\ln(C/(C_0-C))$ 'a karşı t grafiğe geçirilirse, çizilen doğrunun eğiminden  $k_{YN}$ , y eksenini kesim noktasından ise  $\tau$  elde edilir.

## 4. DENEY SİSTEMİ ve YÖNTEMLERİ

### 4.1. Deneysel Kullanılan Adsorbentler ve Hazırlama Teknikleri

#### 4.1.1. Kitosan

Deneysel çalışmalarda kullanılan adsorbentlerden kitosan Sigma Aldrich'den temin edilmiştir. Kitosana çalışma öncesi herhangi bir ön işlem yapılmamıştır.

Çizelge 4.1. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan kitosanın özellikleri

Biyolojik Kaynak	Yığın Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	Boyut	Görünüş	Deasetilasyon Derecesi
Karides Kabuğu	0,15-0,3	20 µm	Bej renkli toz	≥ %75

#### 4.1.2. Montmorillonit Kili

Deneysel çalışmalarda kullanılan adsorbentlerden montmorillonit kili Maden Tetkik ve Araştırma Enstitüsü (MTA) Kurumundan temin edilmiştir. Kil kullanımdan önce 105°C'da kurutulup 150 µm'lik elekten geçirilerek çalışmalara hazır hale getirilmiştir. Bej renkli Ordu (Fatsa) kilinin kimyasal analizi aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.2. Montmorillonit kilinin kimyasal analizi [60].

Örnek	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	MnO (%)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Sc (%)	LOI (%)
Ordu-Fatsa kili	62,37	14,40	4,74	2,41	2,34	2,18	3,04	0,55	0,11	0,08	0,017	15	7,5

#### 4.1.3. Kitosan-Kil Kompozit Adsorbent

Deneysel çalışmalarda kitosan ve montmorillonit kili değişik molar oranlarda karıştırılarak çeşitli kompozit adsorbent malzemeler elde edilmiştir. Öncelikle 4'er g montmorillonit kili 100'er ml saf su içinde iyice karıştırılarak dört adet çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra 0,132 g, 0,660 g, 3,30 g ve 6,60 g olarak tartılan kitosan miktarları ayrı ayrı % 1'lik asetik asit çözeltisinde çözülerek hazırlanmıştır. Her bir çözeltinin pH'ı ağırlıkça % 20'lik NaOH çözeltisi kullanılarak 4,9'a ayarlanmıştır. Hazırlanan kitosan çözeltileri yavaşça daha önce hazırlanan kil süspansiyonlarına ilave edilerek 60°C'de 6 saat karıştırılarak kitosan-kil kompozitleri elde edilmiştir. Elde edilen kompozitlerin kütle oranları kitosan:kil sırasıyla 3:97, 14:86, 45:55, 62:38'dir. Hazırlanan kitosan-kil kompozitleri saf su ile yıkandıktan sonra 60°C'de 12 saat süre ile kurutulmaya bırakılmıştır. Elde edilen kompozit kütlesi öğütülüp 500 µm boyutundaki elekten geçirilerek, elek altı adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere kapalı bir kaptaki saklanmıştır.

Ön adsorpsiyon deneyleri 45:55 kütle oranında hazırlanan kitosan-kil kompozitin her iki metal iyonunu da en yüksek kapasiteyle adsorpladığını göstermiştir. Daha sonra yapılan tüm kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının tekli ve ikili adsorpsiyon çalışmalarında bu kompozit adsorbent kullanılmıştır.

#### **4.2. Kadmiyum(II) ve Nikel(II) Çözeltilerinin Hazırlanması**

Ana stok kadmiyum(II) ve nikel(II) çözeltisi 1 g/L (1000 ppm) derişimde olacak şekilde, Merck firmasından temin edilen sırasıyla  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  analitik saflıktaki metal tuzlarının tartılıp saf su içerisinde çözülmesiyle hazırlanmış ve saklanmıştır. İstenilen derişimdeki kadmiyum(II) ve nikel(II) çözeltileri stok çözeltilerden gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır.

Kadmiyum(II) ve nikel(II) ikili sistemlerinde her iki bileşenin istenilen derişimlerini içeren karışımlar, her bir bileşenin stok çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

#### **4.3. Deney Düzenekleri**

Deneysel çalışmalar kitosan, kil ve bunlardan elde edilen kompozit malzemenin adsorbent olarak kullanıldığı kesikli karıştırmalı sistemde ve kompozit malzemenin adsorbent olarak kullanıldığı sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda yürütülmüştür.

##### **4.3.1. Kesikli Sistem Adsorpsiyon Çalışmaları**

Kesikli sistem tek bileşenli adsorpsiyon çalışmaları 100 mL'lik hacmine sahip, 250 mL'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çözeltilerinin buharlaşmasını önlemek amacıyla parafin film ile erlenlerin ağızları sıkı bir şekilde kapatılarak sabit karıştırma hızının sağlandığı çalkalayıcıya yerleştirilmiştir. (Şekil 4.1) Deneylerde belirli derişimlerde hazırlanan tekli ya da ikili kadmiyum(II) ve/veya nikel(II) iyonu içeren pH'ı ayarlanmış çözeltilere, adsorbent olarak kitosan, kil ve kitosan-kil kompozitleri 1.0 g/L olacak şekilde eklenmiştir. Adsorbentin çözeltilere eklenen anı  $t = 0$  olarak kabul edilmiştir. Karıştırma anından itibaren, belirlenen zaman dilimlerinde örnekler alınarak, çözeltide adsorplanmadan kalan kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının derişimleri tayin edilmiştir.



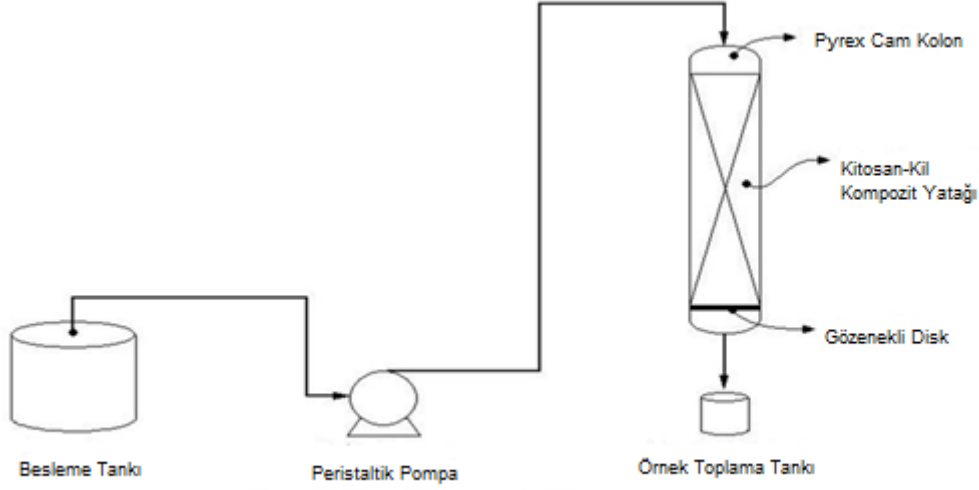
Şekil 4.1. Karıştırma ayarlı çalkalayıcı

#### 4.3.2. Sürekli Düzendeki Çalışan Dolgulu Kolon Adsorpsiyon Çalışmaları

Dolgulu kolon adsorpsiyon çalışmalarında, iç çapı 1,5 cm ve dolgu boyu 13 cm olan pyrex camdan yapılmış kolonlar kullanılmıştır. Kolona 500 µm elek altı tanecik boyutunda 5 g kitosan-kil kompozit adsorbenti doldurulmuştur. 25°C sabit sıcaklıkta, belli pH ve besleme derişimindeki tekli ya da ikili kadmiyum(II) ve/veya nikel(II) iyonu içeren çözelti, sisteme sürekli olarak akış hızı ayarlanabilir bir peristaltik pompa yardımıyla beslenmiştir. Dolgulu kolonda yapılan deneylere ait düzenek Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

Adsorpsiyon deneylerine başlamadan önce her bir bileşenin besleme derişimi önceden belirlenmiştir. Kolondan ilk çıkışta ve belli zaman aralıklarında örnekler alınarak, çözeltide adsorplanmadan kalan kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonları derişimleri tayin edilmiştir. Dolgulu kolonda akış hızının etkisi, 25°C sabit sıcaklıkta, kesikli sistemde bulunan optimum pH değerinde ve 100 mg/L besleme kadmiyum(II) derişiminde 1.2-3.5 mL/dk aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Besleme kadmiyum(II) ve nikel(II) derişiminin tekli ve ikili karışımlardaki etkisi 25-200 mg/L aralığında araştırılmıştır.

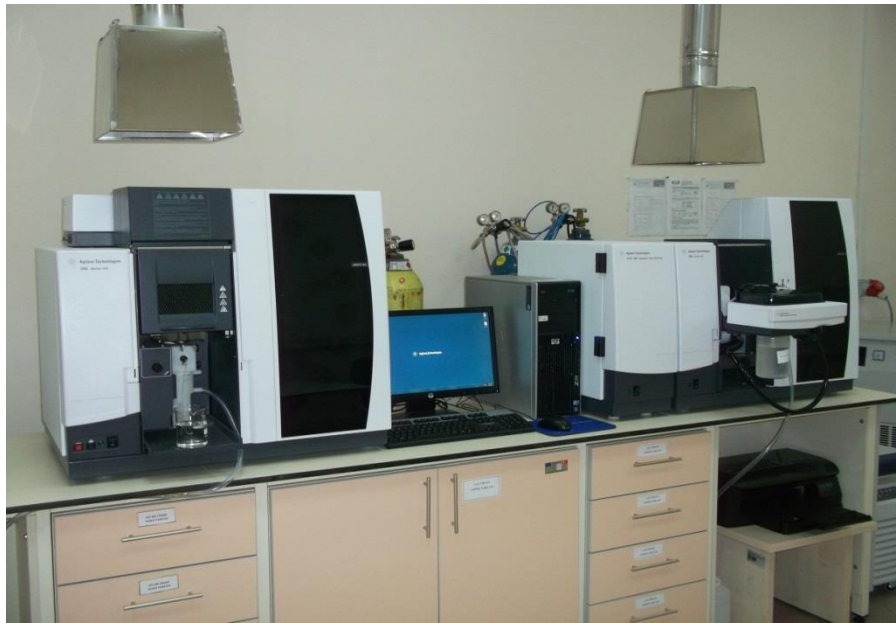




Şekil 4.2. Dolgulu kolon deney düzeneği

#### 4.4. Kadmiyum(II) ve Nikel(II) Analizleri

Tekli ve ikili karışımların adsorpsiyon çalışmalarında belirli zaman aralıklarında alınan örneklerden, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan kadmiyum(II) ve nikel(II) iyon derişimleri atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle (Agilent 280 FS-280 Z Duo AAS) analiz edilmiştir (Şekil 4.3). Cihazda bulunan Spectra yazılım programı ile derişim-absorbans arasındaki kalibrasyon grafikleri oluşturulmuş ve kadmiyum(II) ve nikel(II) iyon derişimleri sırasıyla 326.1 nm ve 351.5 nm’de absorbans okunarak tayin edilmiştir. (Ek 1).



Şekil 4.3. Deneylerde kullanılan atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS)

## 5. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında özellikle endüstriyel kaynaklı atıksularda birlikte bulunan kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının sırasıyla kitosana, kile ve kitosan-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonu kesikli sistemde ve sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda incelenmiştir. İkili karışımlarda bir metal iyonunun derişimi sabit tutulup, diğeri değiştirilerek ortak iyon etkisi araştırılmıştır. Kullanılan adsorbentlerin adsorpsiyon verimleri ise karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir.

Kesikli sistemde yapılan tek bileşenli adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon verimliliğine; başlangıç pH'nın, başlangıç metal iyonu derişiminin ve adsorbent derişiminin etkileri incelenmiştir. Elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygunluğunun araştırılması amacıyla Microsoft Office 2010 Excel programının 'solver' eklentili non-linear regresyon yöntemi kullanılmıştır. Her bir adsorpsiyon modeli için bulunan adsorpsiyon sabitlerinden yararlanarak adsorpsiyon izotermi elde edilmiş ve bulunan sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği modellenerek kinetik sabitler bulunmuştur.

Çalışmanın daha sonraki kısmında kadmiyum(II)-nikel(II) ikili karışımlarının kesikli sistemde kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda her bir bileşenin diğlerinin adsorpsiyonunu nasıl etkilediği araştırılmış ve ikili karışımların denge modellemeleri yapılarak model sabitleri belirlenmiştir.

Çalışmanın son kısmında ise, sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının kitosan-kil kompozit adsorbente tekli ve ikili adsorpsiyonu bulunan optimum pH değerinde akış hızının ve besleme metal iyon derişiminin fonksiyonu olarak incelenmiş, elde edilen kırılma eğrilerinden yararlanarak her bir tek bileşenli sistem için kolon kapasitesi ve kolon performansı belirlenmiştir. Deneysel kırılma eğrisi verilerine Adams-Bohart, Wolborska, Thomas ve Yoon-Nelson modelleri uygulanarak kırılma eğrilerinin hangi modelle en iyi tahmin edilebileceği araştırılmış ve bu modellere ait kinetik sabitler hesaplanmıştır. Kırılma eğrisi altında kalan alanların hesaplanmasında Matlab 7.8.0; her bir modele ait kinetik sabitlerin bulunmasında ise Microsoft Office Excel 2010 kullanılmıştır.

### 5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılacak Kitosan-Kil Kompozit Adsorbentın Seçimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi

Kitosan, kil ve kitosan ve kilin Çizelge 5.1’de verilen değişik oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen kompozit adsorbentlerle 25°C’da, 100 mg/L kadmiyum(II) ve nikel(II) başlangıç iyon derişimlerinde bir seri deney yapılarak, adsorbentlerin kapasiteleri karşılaştırılmış ve en verimli kompozit adsorbent belirlenmeye çalışılmıştır. Çizelgeden kitosanın kadmiyum(II) iyonlarını nikel(II) iyonlarından biraz daha fazla adsorpladığı, diğer adsorbentler için her iki metal iyonunun da yaklaşık aynı kapasiteyle adsorplandığı gözlenmektedir. Çizelgeden 45:55 kitosan:kil kütle oranına sahip kompozit adsorbentın her iki metal iyonunu da en yüksek kapasite ile adsorpladığı da görülmektedir. Her iki metal iyonu için de kompozit adsorbentın adsorpsiyon kapasitesinin kitosan ve kilden daha yüksek olduğu da gözden kaçırılmamalıdır. Bundan sonraki tüm çalışmalarda bu kompozit malzeme adsorbent olarak kullanılmıştır.

Çizelge 5.1. Kitosan, kil ve farklı kütle oranlarında (kitosan:kil) hazırlanan kompozitlerle kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonlarında elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ve verim değerleri ( $C_0=100$  mg/L ,  $X_0=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm)

Adsorbent Çeşitleri	Kadmiyum(II)		Nikel(II)	
	$q_{den, Cd}$ (mg/g)	% Giderim	$q_{den, Ni}$ (mg/g)	% Giderim
Kitosan	46,98	46,04	40,49	40,01
Kil	14,07	14,12	14,05	13,95
Kitosan-Kil Kompozit Adsorbentler				
3:97 (w:w) (4 g Kil+ 0,13 g Kitosan)	7,61	7,53	6,86	5,85
14:86 (w:w) (4 g Kil+ 0,66 g Kitosan)	20,43	19,43	18,34	18,62
45:55 (w:w) (4 g Kil+ 3,30 g Kitosan)	26,89	27,12	25,28	26,08
62:38 (w:w) (4 g Kil+ 6,60 g Kitosan)	25,30	24,36	23,11	22,75

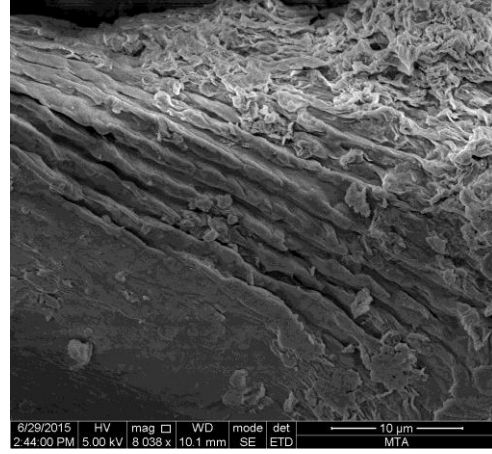
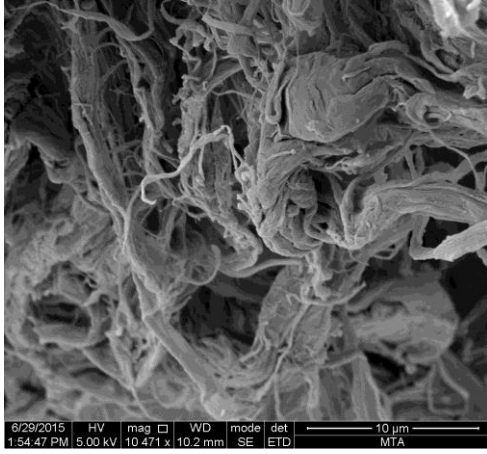
Çalışmalarda kullanılan kitosan, montmorillonit kili ve kitosan-kil kompozit adsorbentlerin adsorpsiyon özellikleri BET analizi, FTIR spektrumları ve SEM fotoğrafları ile belirlenmeye çalışılmıştır.

Tüm adsorbentlerin yüzey alanları Nova 2200 E Surface Area Analyzer cihazı ile ölçülmüş, kitosan, kil ve kitosan-kil kompozit adsorbentlerin yüzey alanları sırasıyla 0,537 m<sup>2</sup>/g, 30,847 m<sup>2</sup>/g, 15,222 m<sup>2</sup>/g olarak tayin edilmiştir. Kilin yüzey alanı en yüksek bulunmasına karşın, her iki metal iyonu için de adsorpsiyon kapasitesi en düşüktür. Kitosanda ise yüzey alanı en düşük olmasına rağmen adsorpsiyon kapasitesi en yüksektir. Buda her iki metal iyonu için adsorpsiyon mekanizmasının daha çok kitosan üzerindeki

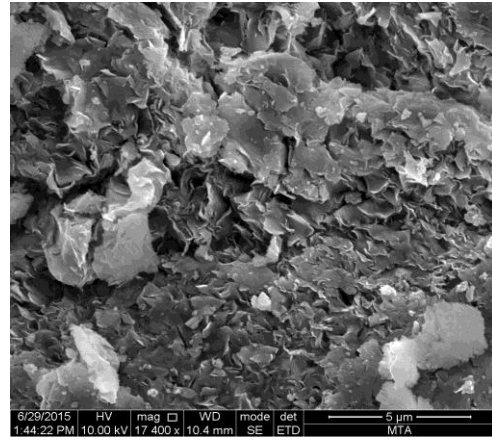
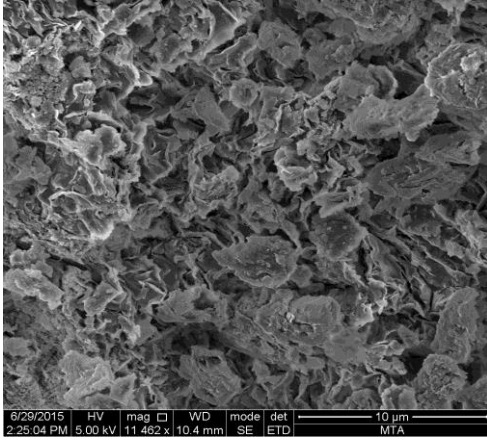
fonksiyonel gruplar üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Kitosan-Kil kompozitinde yüzey alanın kile göre düşük olmasının sebebi ise, kilin yapısındaki boşluklara kitosan moleküllerinin girmesi sonucu kil yapısındaki gözeneklerin bir miktar kapanması olarak açıklanabilir.

Çalışmalarda kullanılan kitosan, montmorillonit kili ve kitosan-kil kompozit adsorbentlerin FTIR spektrumları Bruker Alpha-P marka FTIR cihazında ATR ünitesi kullanılarak elde edilmiştir. Bulunan spektrumlar Şekil E.2.1. Şekil E.2.2. ve Şekil E.2.3.'de gösterilmiştir. Kitosanın FTIR spektrumuna bakıldığında  $3352\text{ cm}^{-1}$ 'de O-H ve N-H gerilim titreşimi,  $2869\text{ cm}^{-1}$ 'de C-H gerilim titreşimi,  $1591\text{ cm}^{-1}$ 'de N-H eğilme titreşimi,  $1417\text{ cm}^{-1}$ ' ve  $1373\text{ cm}^{-1}$ 'de C-H eğilme titreşimi,  $1149\text{ cm}^{-1}$  ve  $1023\text{ cm}^{-1}$ 'de ise C-O gerilim titreşimi görülmektedir. Kilin FTIR spektrumuna incelendiğinde,  $3616\text{ cm}^{-1}$ 'de O-H gerilim titreşimi,  $1635\text{ cm}^{-1}$ 'de H-O-H eğilme titreşimi,  $987\text{ cm}^{-1}$ 'de Si-O gerilim titreşimi,  $795\text{ cm}^{-1}$ 'de Al-OH gerilim titreşimi,  $511\text{ cm}^{-1}$  ve  $414\text{ cm}^{-1}$ 'de ise Si-O eğilme titreşimi gözlenmektedir. Kitosan-Kil kompozit adsorbentinin FTIR spektrumuna bakıldığında, hem kitosan hemde ve kilin karakteristik piklerine sahip olduğu görülmektedir.  $3360\text{ cm}^{-1}$ 'de O-H ve N-H gerilim titreşimi,  $2869\text{ cm}^{-1}$ 'de C-H gerilim titreşimi saptanmıştır. Kitosandaki  $1591\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{NH}_2$  grubuna ait pik, kompozit malzemede protonlanmış amin grubunun ( $-\text{NH}_3^+$ ) titreşiminden dolayı  $1416\text{ cm}^{-1}$  bandına kaymıştır.  $793\text{ cm}^{-1}$ 'de Al-OH gerilim titreşimi,  $512\text{ cm}^{-1}$ 'de Si-O eğilme titreşimi bulunmaktadır.

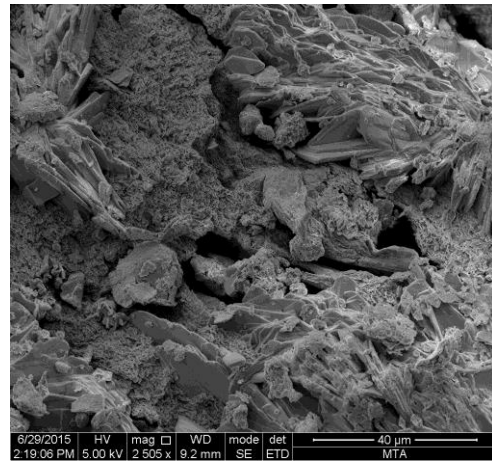
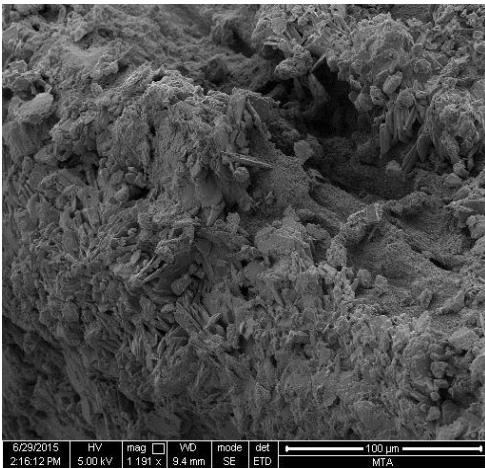
Çalışmalarda kullanılan kitosan, kil ve kompozit adsorbentlerine ait SEM fotoğrafları FEI Inspect F-50 cihazı ile çekilmiş ve Şekil 5.1.'de sunulmuştur. Fotoğraflardan kilin daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu, kitosanın gözenek yapısı içermediği, kompozit de ise kitosanın kil katmanlarının arasına yerleştiği gözlenmektedir. Kil gözenekli yapısından dolayı en yüksek yüzey alanına sahiptir.



a)



b)



c)

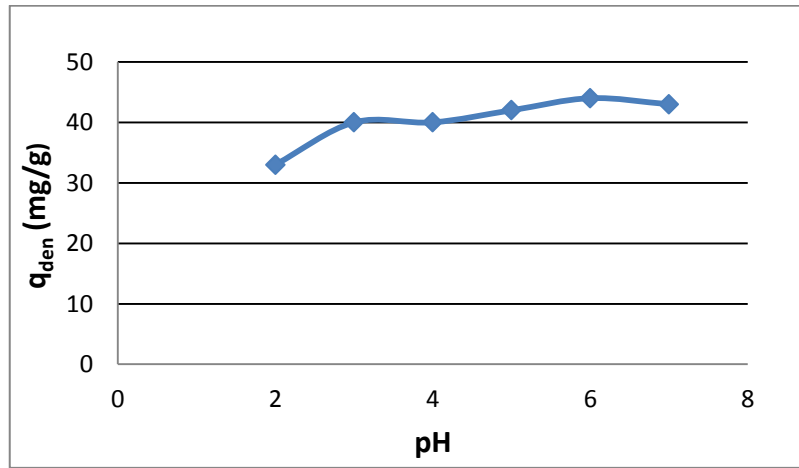
Şekil 5.1. SEM fotoğrafları a) Kitosan b) Montmorillonit kili c) Kitosan-Kil kompoziti

## 5.2. Tek Bileşenli Kesikli Sistem Kitosan Çalışmaları

### 5.2.1. Kadmiyum(II) Adsorpsiyonu

#### 5.2.1.1. Başlangıç pH'ının Etkisi

Kitosanın adsorbent olarak kullanıldığı kesikli sistem çalışmalarında, başlangıç pH'nın kadmiyum(II)'nin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum (II) miktarına etkisi, 100 mg/L başlangıç kadmiyum(II) derişiminde ve pH 2.0-7.0 aralığında incelenmiştir. Şekil 5.2.'den en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin pH 6.0 değerinde olduğu gözlenmektedir. Optimum çalışma pH'ı kadmiyum(II) için 6.0 olarak seçilmiştir.



Şekil 5.2. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına etkisi ( $C_o=100$  mg/L,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $X_o=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm).

#### 5.2.1.2. Başlangıç Kadmiyum(II) Derişiminin Etkisi

Başlangıç derişiminin denge adsorpsiyon kapasitesi ve verimliliği üzerine etkisi çalışma pH 6.0' da 25-200 mg/L başlangıç derişim aralığında incelenmiştir. Çizelge 5.2.'de başlangıç kadmiyum(II) derişiminin değiştirilmesiyle elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri verilmiştir.

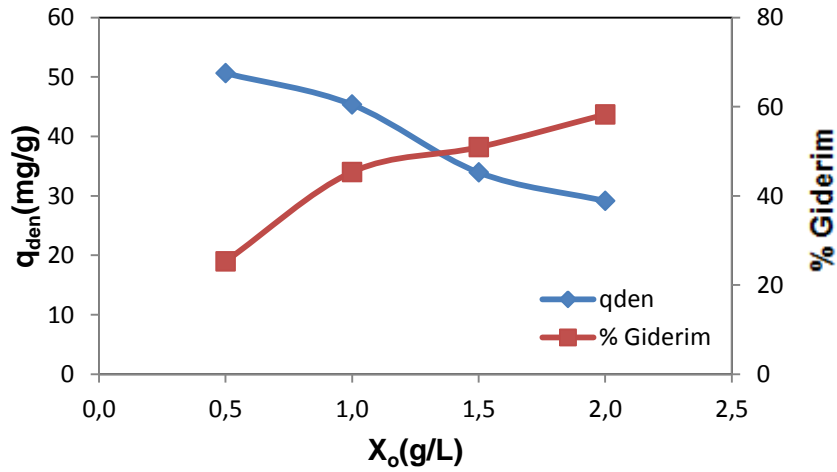
Çizelgeden başlangıç kadmiyum(II) derişiminin artmasıyla dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarının arttığı verimin ise azaldığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.2. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen dengede adsorplanan kadmiyum(II) miktarları ve % giderim değerleri (pH=6.0  $X_0=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm)

$C_0$ (mg/L)	$q_{den}$ (mg/g)	% Giderim
25,8	21,67	83,9
50,9	39,39	77,3
101,3	46,98	46,3
149,7	50,96	34,0
199,4	51,75	26,3

### 5.2.1.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi

Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına ve % kadmiyum(II) giderimine etkisi, adsorbent derişiminin 0,5-2 g/L aralığında değiştirilmesiyle incelenmiş ve bulunan sonuçlar Şekil 5.3.'de gösterilmiştir. Şekilden adsorbent derişimi arttıkça, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) değerlerinin azaldığı adsorpsiyon veriminin ise arttığı görülmektedir.



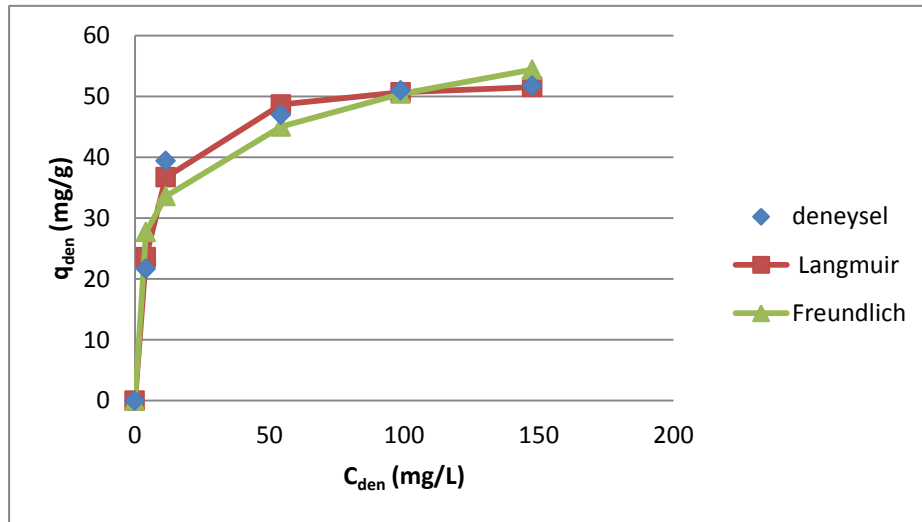
Şekil 5.3. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına ve % kadmiyum(II) giderimine etkisi (T=25°C, pH=6.0,  $C_0=100$  mg/L, K.H.= 100 rpm).

#### 5.2.1.4. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Denge Sabitlerinin Bulunması

Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, dengede birim adsorbent kütlesine adsorplanan kadmiyum(II) miktarıyla ( $q_{den}$ ) çözeltide adsorplanmadan kalan kadmiyum(II) ( $C_{den}$ ) miktarı arasındaki dengeyi matematiksel olarak tanımlamak için Langmuir ve Freundlich denge modelleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon sisteminin bu modellerden hangisine en iyi uyduğu lineerleştirilmemiş regresyonla araştırılmış ve model sabitleri bulunarak Çizelge 5.3.'te sunulmuştur. Bu amaçla Microsoft Office Excel 2010 programının solver eklentili nonlinear regresyon yöntemi kullanılmıştır. Bulunan model sabitlerinden yararlanarak hesaplanan  $q_{den}$  değerleri ve her bir model için elde edilen izoterm deneyisel noktalarla aynı grafik üzerinde Şekil 5.4.'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.3. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=6.0$ ,  $\text{K.H.}=100$  rpm)

Langmuir			Freunlich		
$Q^{\circ}$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (mg/g (L/mg) <sup>1/n</sup> )	$n$	$R^2$
53,33	0,191	0,993	21,18	5,29	0,962



Şekil 5.4. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermiyle karşılaştırılması ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=6.0$ ,  $\text{K.H.}=100$  rpm)



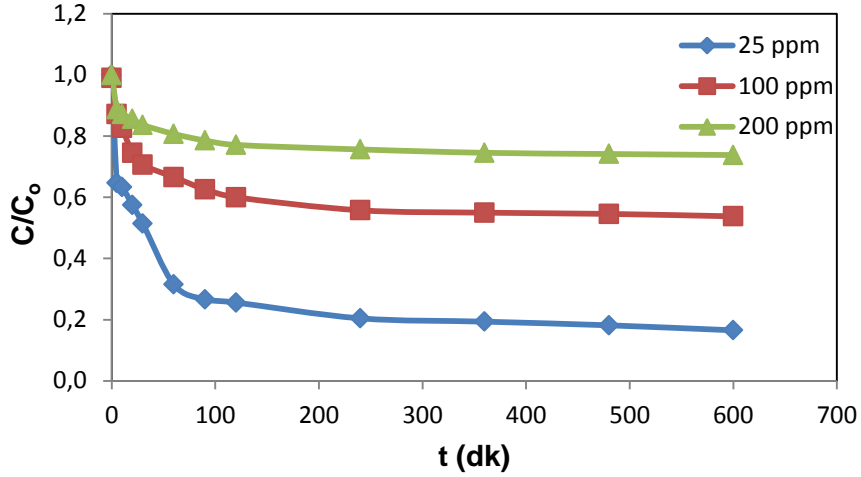
Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel  $q_{den}$  değerleriyle, lineerleştirilmemiş regresyon yapılarak hesaplanan Langmuir ve Freundlich model sabitleri kullanılarak bulunan teorik  $q_{den}$  değerleri izelge 5.4.'de % hata ve % ortalama hata değerleri karşılaştırılarak deneysel sonuçların en iyi hangi adsorpsiyon modeline uyduğu araştırılmıştır. Deneysel sisteminin, minimum ortalama % hata değerini veren adsorpsiyon modeline en iyi uyacağı düşünülmüştür. Buna göre Langmuir adsorpsiyon modelinin sistemi daha iyi tanımladığı söylenebilir.

Çizelge 5.4. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel  $q_{den}$  değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan  $q_{den}$  değerleri ve % hata değerleri verilerek karşılaştırılması

$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
21,67	23,56	8,72	27,68	27,73
39,39	36,69	6,85	33,59	14,72
46,98	48,66	3,58	45,03	4,15
50,96	50,65	0,61	50,41	1,08
51,75	51,51	0,46	54,38	5,08
<b>Ortalama % hata</b>		4,04		10,55

#### 5.2.1.5. Dış Taraf Kütlenin Aktarım Katsayısının Bulunması

Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimindeki dış taraf kütlenin aktarım katsayılarını elde etmek için, pH 6.0'da ve 25°C sabit sıcaklıkta  $C/C_0$ 'a karşı t eğrileri çizilmiş (şekil 5.5) ve bu eğrilere t=0 anında çizilen teğetlerin eğimlerinden bulunan  $k_1$  değerleri izelge 5.5.'de sunulmuştur. Çizelgeden görüldüğü gibi başlangıç kadmiyum(II) derişimi arttıa dış taraf kütlenin aktarım katsayısı azalmaktadır.



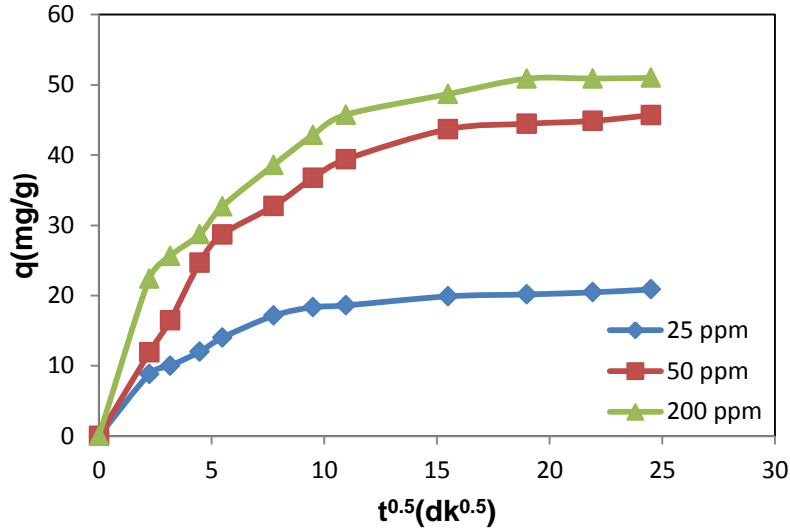
Şekil 5.5. 25°C'da Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen  $C/C_0$ 'a karşı  $t$  eğrileri (pH=6.0,  $X_0=1.0$  g/L, K.H.=100 rpm)

Çizelge 5.5. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları

$C_0$ (mg/L)	$k_1 * 10^2$ (cm/dk)
25,8	0,36
101,3	0,16
199,4	0,12

#### 5.2.1.6. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması

Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerindeki iç difüzyon hız sabitlerini elde etmek için, pH 6.0'da ve 25°C sabit sıcaklıkta  $q$ 'ya karşı  $t^{0.5}$  eğrileri çizilmiş (Şekil 5.6) ve  $q$ 'nun  $t^{0.5}$  ile değişiminin doğrusal olduğu bölgedeki eğimlerden bulunan  $K$  değerleri Çizelge 5.6.'da sunulmuştur. Çizelge 5.6.'dan görüldüğü gibi başlangıç kadmiyum(II) derişimi arttıkça iç difüzyon hız sabiti artmaktadır.



Şekil 5.6. 25°C'da Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen  $q$ 'ya karşı  $t^{0.5}$  eğrileri (pH=6.0,  $X_0= 1.0$  g/L, K.H.=100 rpm)

Çizelge 5.6. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri

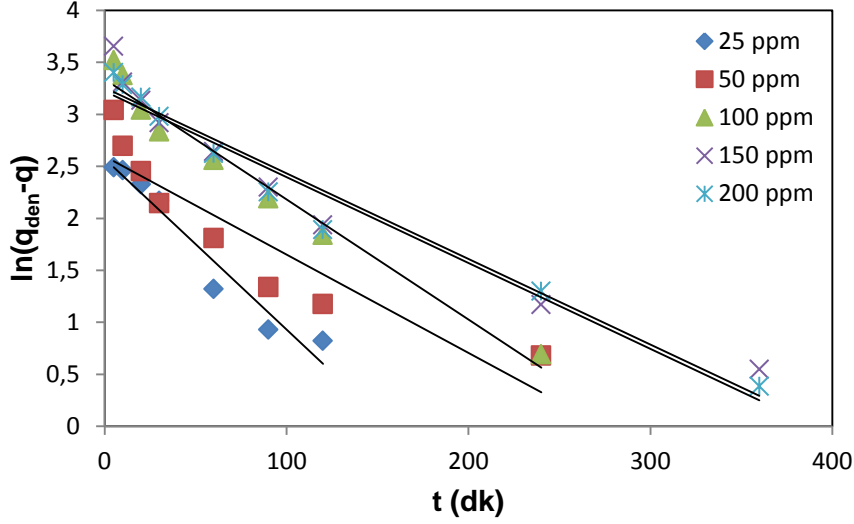
$C_0$ (mg/L)	$K$ (mg/g.dk <sup>0.5</sup> )
25,8	3,94
101,3	5,31
199,4	10,01

### 5.2.1.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması

Kadmiyum(II)'nin kitosana adsorpsiyon kinetiğinin tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren kinetik modellerden hangisi ile daha iyi uyumlu olduğunu belirlemek üzere, adsorpsiyon verilerine birinci ve ikinci derece pseudo kinetik modeller uygulanmış ve her bir modele ait kinetik sabitler hesaplanmıştır.

#### Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

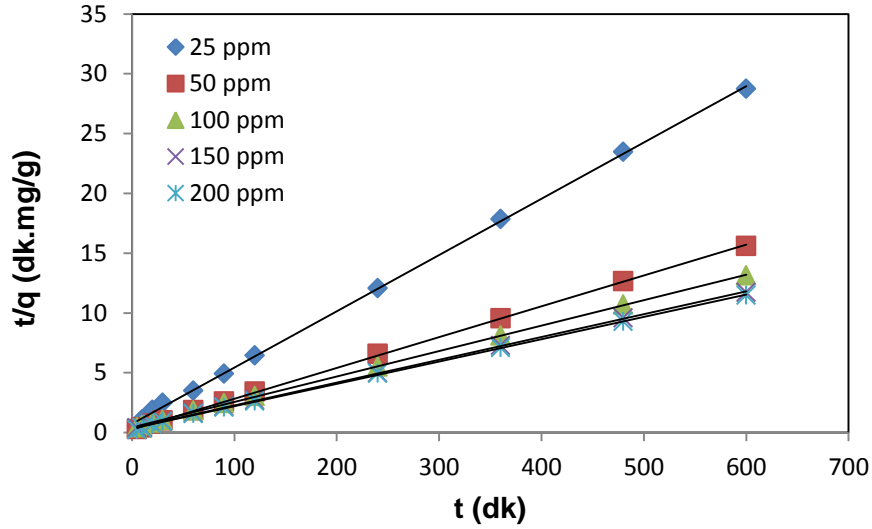
Kadmiyum(II) iyonlarının kitosana adsorpsiyonun birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere Eşitlik 3.21 kullanılarak  $\log(q_{den}-q)$ 'ya karşı çizilen  $t$  doğrularından birinci derece hız sabitleri  $k_{1,ad}$  ve  $q_{den}$  değerleri farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde hesaplanmıştır. Elde edilen doğrular Şekil 5.7.'de, çalışılan tüm derişimlerde bulunan  $k_{1,ad}$ ,  $q_{den}$  değerleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.7.'de ikinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte sunulmuştur. Çizelgeden kadmiyum(II) için  $k_{1,ad}$  değerlerinin artan derişimle azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.7. 25°C'da Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri (pH=6.0, X<sub>o</sub>=1.0 g/L, K.H.= 100 rpm)

### **İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği**

Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere Eşitlik 3.24 kullanılarak t/q'ya karşı çizilen t doğrularından ikinci derece hız sabitleri  $k_{2,ad}$  ve  $q_{den}$  değerleri farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde hesaplanmıştır. Elde edilen doğrular Şekil 5.8.'de, çalışılan bütün derişimlerde bulunan  $k_{2,ad}$ ,  $q_{den}$  değerleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.7.'de birinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte verilmiştir. Çizelgeden birinci kinetik modele benzer olarak  $k_{2,ad}$  değerlerinin artan derişim ile azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.8. 25°C’da Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri (pH=6.0, X<sub>o</sub>=1.0 g/L, K.H.= 100 rpm)

Çizelge 5.7. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan q<sub>den</sub> değerlerinin karşılaştırılması.

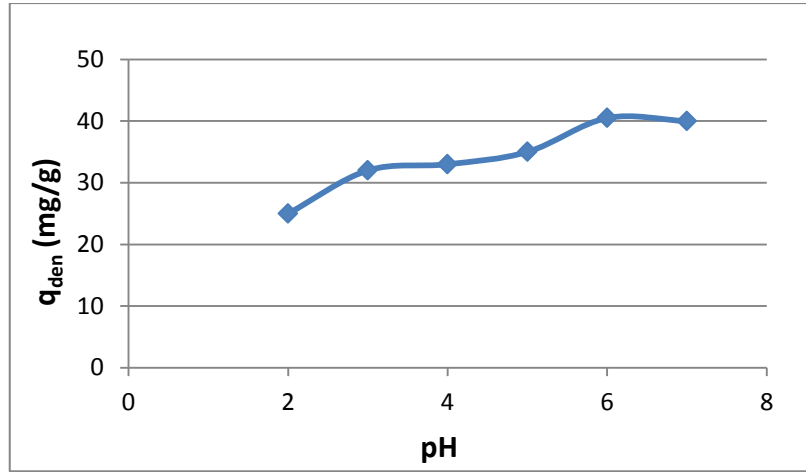
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C <sub>o</sub> (mg/L)	q <sub>den,den</sub> (mg/g)	k <sub>1,ad</sub> x10 <sup>2</sup> (1/dk)	q <sub>den,hes</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>2,ad</sub> x10 <sup>4</sup> (g/mg.dk)	q <sub>den,hes</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
25,8	21,67	3,20	13,78	0,977	30,87	21,23	0,999
50,9	39,39	3,04	15,91	0,931	26,81	38,76	0,999
101,3	46,98	2,40	19,05	0,973	11,04	46,95	0,999
149,7	50,96	2,22	18,71	0,912	10,39	52,36	0,999
199,4	51,75	1,99	19,07	0,965	10,18	53,48	0,999

Çizelgeden görüleceği gibi, ikinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik q<sub>den</sub> değerleri deneysel q<sub>den</sub> değerlerine, birinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik q<sub>den</sub> değerlerinden daha yakındır. Birinci derece kinetik model için çalışılan tüm derişim değerlerinde korelasyon katsayıları ikinci derece kinetik modele göre daha düşük bulunmuştur.

## 5.2.2. Nikel(II) Adsorpsiyonu

### 5.2.2.1. Başlangıç pH'ının Etkisi

Kitosanın adsorbent olarak kullanıldığı kesikli sistem çalışmalarında, başlangıç pH'nın nikel(II)'nin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarına etkisi, 100 mg/L başlangıç nikel(II) derişiminde, pH 2-7 aralığında incelenmiştir. Şekil 5.9.'dan görüldüğü gibi en yüksek dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarı pH 6.0 değerinde gözlenmiştir. Optimum çalışma pH'ı nikel(II) için 6.0 olarak seçilmiştir.



Şekil 5.9. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarına etkisi ( $C_0=100$  mg/L,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $X_0=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm).

### 5.2.2.2. Başlangıç Nikel(II) Derişiminin Etkisi

Başlangıç derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarına etkisi çalışma pH değeri olarak saptanan pH 6.0' da 25-200 mg/L başlangıç derişim aralığında incelenmiştir. Çizelge 5.8.'de başlangıç nikel(II) derişiminin değiştirilmesiyle elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri verilmiştir.

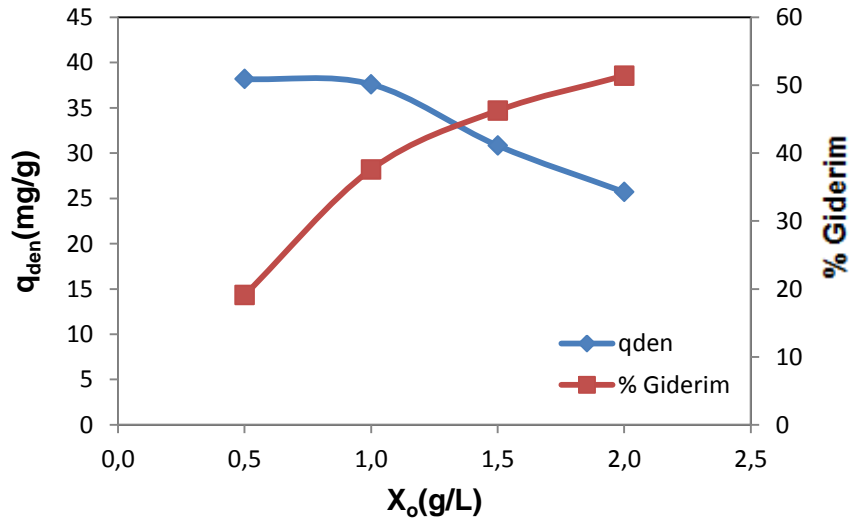
Çizelgeden başlangıç nikel(II) derişiminin artmasıyla dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarının 200 mg/L başlangıç nikel(II) derişimine kadar arttığı verimin ise azaldığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.8. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen dengede adsorplanan nikel(II) miktarları ve % giderim değerleri (pH=6.0  $X_o=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm)

$C_o$ (mg/L)	$q_{den}$ (mg/g)	% Giderim
24,6	19,55	79,4
50,2	35,04	69,8
99,5	40,49	40,6
151,4	45,17	29,8
201,7	45,59	22,6

### 5.2.2.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi

Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarına ve % nikel(II) giderimine etkisi, adsorbent derişiminin 0,5-2 g/L aralığında değiştirilmesiyle incelenmiş ve bulunan sonuçlar Şekil 5.10.'da gösterilmiştir. Şekilden adsorbent derişimi arttıkça, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) değerlerinin azaldığı adsorpsiyon veriminin ise arttığı görülmektedir.



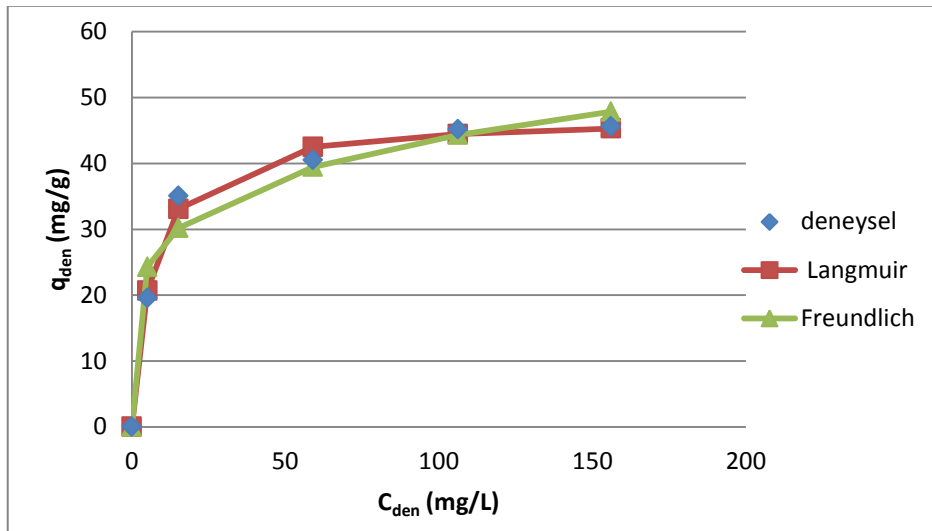
Şekil 5.10. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarına ve % nikel (II) giderimine etkisi (T=25°C, pH=6.0,  $C_o=100$  mg/L, K.H.= 100 rpm).

#### 5.2.2.4. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Denge Sabitlerinin Bulunması

Nikel(II)'nin kitosana adsorpsiyonunda denge modellemesi, pH 6.0'da elde edilen deneysel  $q_{den}$  ve  $C_{den}$  değerleri kullanılarak lineerleştirilmemiş regresyon yöntemiyle yapılmış ve adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich, modellerinden hangisine en iyi uyduğu araştırılarak model sabitleri bulunmuştur. Bulunan model sabitleri Çizelge 5.9.'da sunulmuştur. Model sabitlerinden yararlanarak hesaplanan  $q_{den}$  değerleri yardımıyla her bir model için elde edilen izotermier deneysel noktalarla aynı grafik üzerinde Şekil 5.11.'de karşılaştırılmıştır. Ayrıca her bir model için hesaplanan  $q_{den}$  değerleri ve % bulunan hatalar Çizelge 5.10.'da sunulmuştur. Sunulan şekilden ve Çizelge 5.24.'den nikel(II)'nin kitosana adsorpsiyonunun da Langmuir modeline daha iyi uyduğu görülmüştür.

Çizelge 5.9. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri (T=25°C, pH=6.0, K.H.=100 rpm)

Langmuir			Freunlich		
Qo (mg/g)	b (L/mg)	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (mg/g (L/mg) <sup>1/n</sup> )	n	R <sup>2</sup>
47,17	0,154	0,994	17,63	5,06	0,967



Şekil 5.11. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermierini karşılaştırılması ( T=25°C, pH=6.0, K.H.= 100 rpm)

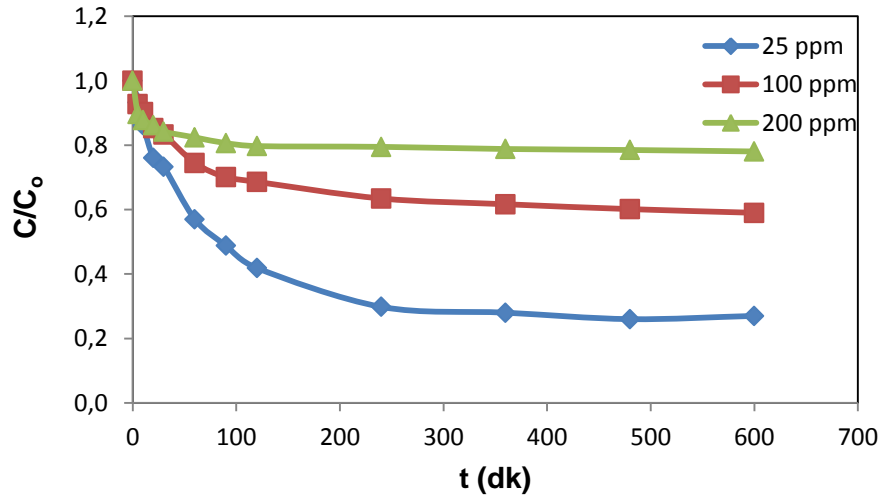


Çizelge 5.10. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel  $q_{den}$  değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan  $q_{den}$  değerleri ve % hata değerleri verilerek karşılaştırılması

$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
19,55	20,69	5,83	24,28	24,19
35,04	33,07	5,62	30,18	13,87
40,49	42,51	4,99	39,47	2,52
45,17	44,46	1,57	44,34	1,84
45,59	45,29	0,66	47,84	4,94
<b>Ortalama %hata</b>		3,73		9,47

### 5.2.2.5. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması

Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimindeki dış taraf kütle aktarım katsayılarını elde etmek için, pH 6.0'da ve 25°C sabit sıcaklıkta  $C/C_0$ 'a karşı t eğrileri çizilmiştir (Şekil 5.12) ve bu eğrilere  $t=0$  anında çizilen teğetlerin eğimlerinden bulunan  $k_1$  değerleri Çizelge 5.11.'de sunulmuştur. Çizelgeden görüldüğü gibi başlangıç nikel(II) derişimi arttıkça dış taraf kütle aktarım katsayısı azalmaktadır.



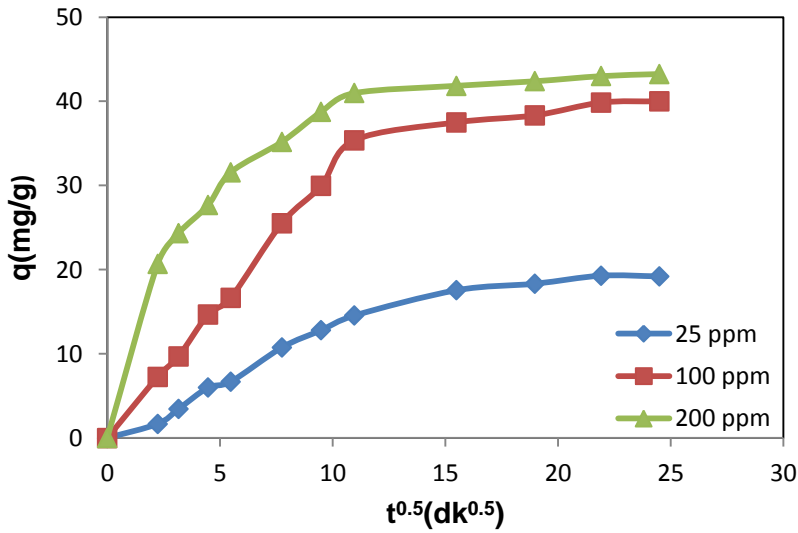
Şekil 5.12. 25°C'da Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen  $C/C_0$ 'a karşı t eğrileri (pH =6.0,  $X_0=1.0$  g/L, K.H.=100 rpm)

Çizelge 5.11. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları

$C_o$ (mg/L)	$k_1 * 10^2$ (cm/dk)
24,6	0,37
99,5	0,15
201,7	0,12

### 5.2.2.6. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması

Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerindeki iç difüzyon hız sabitlerini elde etmek için, pH 6.0'da ve 25°C sabit sıcaklıkta q'ya karşı  $t^{0.5}$  eğrileri çizilmiş (Şekil 5.13) ve q'nun  $t^{0.5}$  ile değişiminin doğrusal olduğu bölgedeki eğimlerden bulunan K değerleri Çizelge 5.12.'de sunulmuştur. Çizelge 5.12.'den görüldüğü gibi başlangıç nikel(II) derişimi arttıkça iç difüzyon hız sabiti artmaktadır.



Şekil 5.13. 25°C'da Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen q'ya karşı  $t^{0.5}$  eğrileri (pH =6.0,  $X_o = 1.0$  g/L, K.H.=100 rpm)

Çizelge 5.12. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri

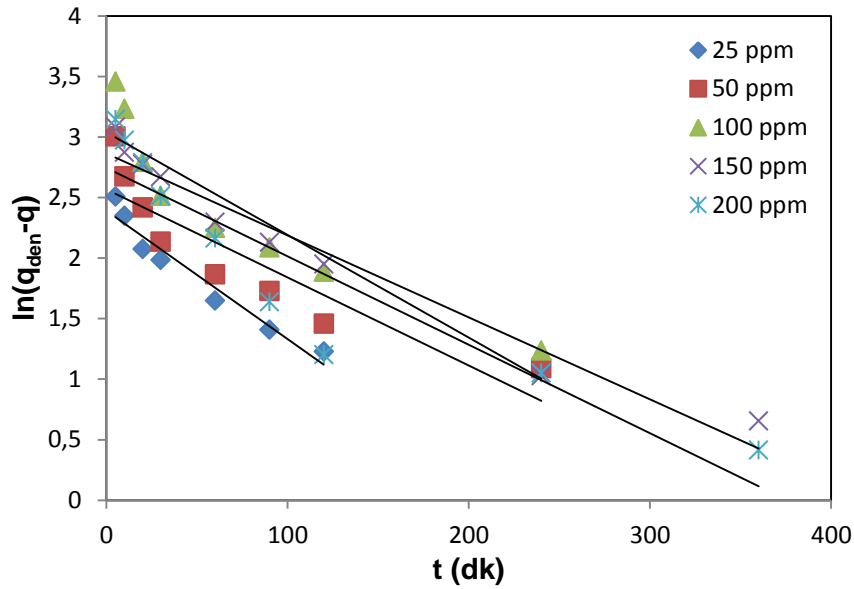
$C_o$ (mg/L)	K (mg/g.dk <sup>0.5</sup> )
24,6	3,07
99,5	4,13
201,7	9,24

### 5.2.2.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması

Nikel(II) iyonlarının kitosana adsorpsiyon kinetiğinin tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren kinetik modellerden hangisine daha iyi uyduğunu belirlemek üzere, adsorpsiyon verilerine birinci ve ikinci derece pseudo kinetik modeller uygulanmış ve her bir modele ait kinetik sabitler hesaplanmıştır.

#### Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

Nikel(II)'nin Kitosana adsorpsiyonunun birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere Eşitlik 3.21 kullanılarak  $\log(q_{den}-q)$ 'ya karşı çizilen t doğrularından birinci derece hız sabitleri  $k_{1,ad}$  ve  $q_{den}$  değerleri farklı başlangıç nikel(II) iyon derişimlerinde hesaplanmıştır. Elde edilen doğrular Şekil 5.14.'de, çalışılan tüm derişimlerde bulunan  $k_{1,ad}$ ,  $q_{den}$  değerleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.13.'de ikinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte sunulmuştur. Çizelgeden nikel(II) için  $k_{1,ad}$  değerlerinin artan derişimle azaldığı gözlenmektedir.

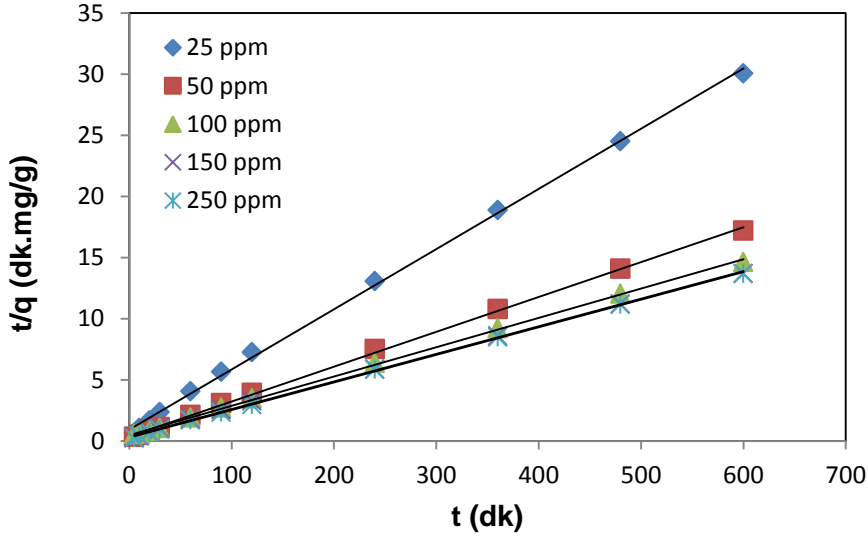


Şekil 5.14. 25°C'da kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri (pH=6.0,  $X_0=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm)

#### İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere Eşitlik 3.24 kullanılarak  $t/q$ 'ya karşı çizilen t doğrularından ikinci derece hız sabitleri

$k_{2,ad}$  ve  $q_{den}$  değerleri farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde hesaplanmıştır. Elde edilen doğrular Şekil 5.15.'de, çalışılan bütün derişimlerde bulunan  $k_{2,ad}$ ,  $q_{den}$  değerleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.13.'de birinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte verilmiştir. Çizelgeden birinci kinetik modele benzer olarak  $k_{2,ad}$  değerlerinin artan derişim ile azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.15. 25°C'da Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri (pH=6.0,  $X_o=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm)

Çizelge 5.13. Kitosana nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan  $q_{den}$  değerlerinin karşılaştırılması

		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
$C_o$ (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (1/dk)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	$R^2$	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dk)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	$R^2$
24,6	19,55	2,44	10,93	0,944	27,52	20,41	0,999
50,2	35,04	1,96	13,05	0,812	22,34	35,09	0,999
99,5	40,49	1,68	20,29	0,906	18,23	41,67	0,999
151,4	45,17	1,54	17,49	0,960	15,19	44,25	0,999
201,7	45,59	1,47	15,58	0,912	12,80	44,78	0,999

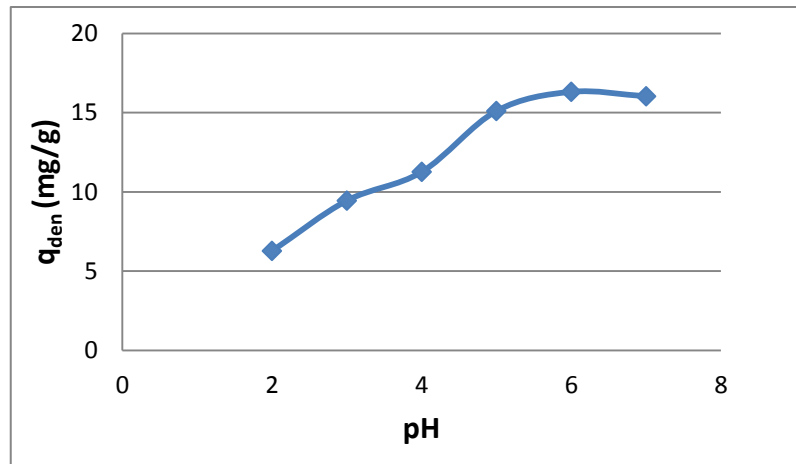
Çizelgeden görüleceği gibi, ikinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik  $q_{den}$  değerleri deneysel  $q_{den}$  değerlerine, birinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik  $q_{den}$  değerlerinden daha yakındır. Birinci derece kinetik model için çalışılan tüm derişim değerlerinde korelasyon katsayıları ikinci derece kinetik modele göre daha düşük bulunmuştur.

### 5.3. Tek Bileşenli Kesikli Sistem Kil Çalışmaları

#### 5.3.1. Kadmiyum(II) Adsorpsiyonu

##### 5.3.1.1. Başlangıç pH'ının Etkisi

Kilin adsorbent olarak kullanıldığı kesikli sistem çalışmalarında, başlangıç pH'nın kadmiyum(II)'nin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum (II) miktarına etkisi, 100 mg/L başlangıç kadmiyum(II) derişiminde ve pH 2-7 aralığında incelenmiştir. Şekil 5.16.'dan görüldüğü gibi en yüksek dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarı pH 6.0 değerinde gözlenmiştir. Kadmiyum(II) içinde optimum çalışma pH'ı 6.0 olarak seçilmiştir



Şekil 5.16. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına etkisi ( $C_o=100$  mg/L,  $T=25^\circ C$ ,  $X_o=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm).

##### 5.3.1.2. Başlangıç Kadmiyum(II) Derişiminin Etkisi

Başlangıç kadmiyum(II) derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına etkisinde pH 6.0' da başlangıç derişimi 25-200 mg/L aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Çizelge 5.14.'de başlangıç kadmiyum(II) derişiminin değiştirilmesiyle elde edilen adsorpsiyon denge kapasite değerleri verilmiştir. Çizelgeden

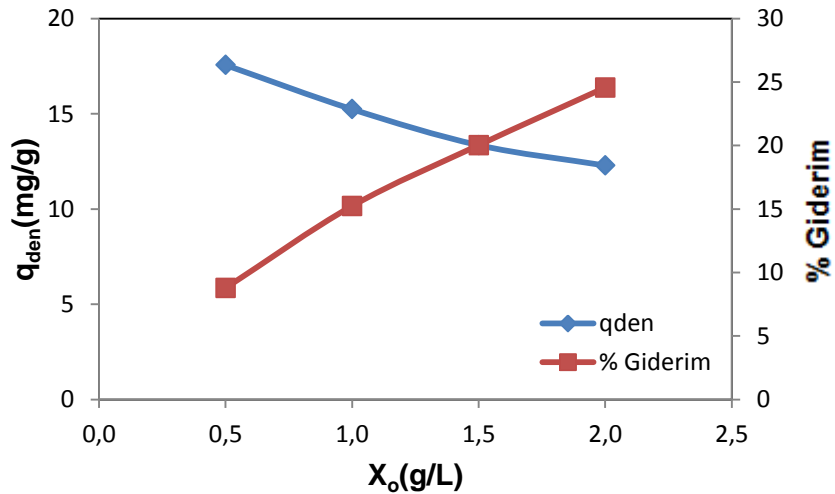
başlangıç kadmiyum(II) derişiminin artmasıyla dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarının arttığı, verimin ise azaldığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.14. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen dengede adsorplanan kadmiyum(II) miktarları ve % giderim değerleri (pH=6.0  $X_0=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm)

$C_0$ (mg/L)	$q_{den}$ (mg/g)	% Giderim
25,5	7,80	30,5
51,1	12,14	23,7
99,3	14,07	14,1
149,6	15,38	10,2
199,3	15,66	7,8

### 5.3.1.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi

Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına ve % kadmiyum(II) giderimine etkisi, adsorbent derişiminin 0,5-2 g/L aralığında değiştirilmesiyle incelenmiş ve bulunan sonuçlar Şekil 5.17.'de gösterilmiştir. Şekilden adsorbent derişimi arttıkça, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) değerlerinin azaldığı, adsorpsiyon veriminin ise arttığı görülmektedir.



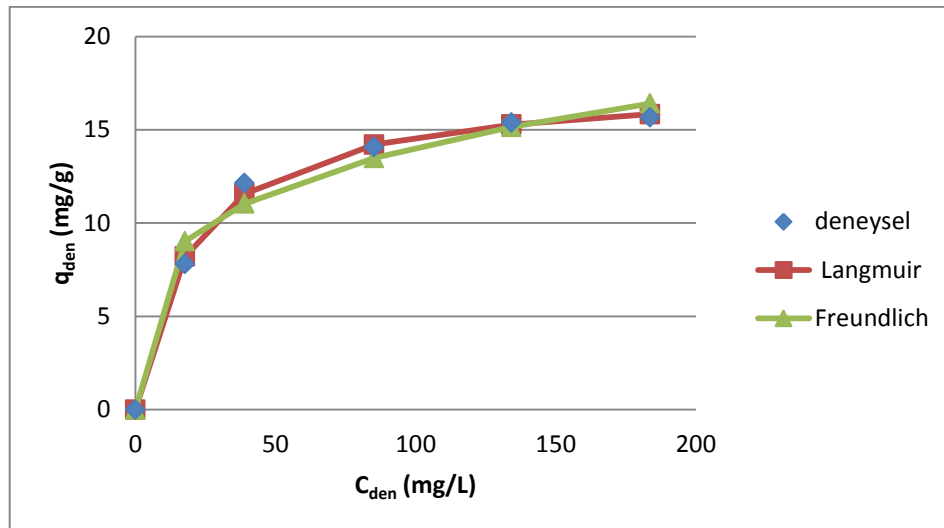
Şekil 5.17. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına ve % kadmiyum(II) giderimine etkisi (T=25°C, pH=6.0,  $C_0= 100$  mg/L, K.H.= 100 rpm).

#### 5.3.1.4. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Denge Sabitlerinin Bulunması

Kadmiyum(II) iyonlarının kile adsorpsiyonunda denge modellemesi, pH 6.0'da elde edilen deneysel  $q_{den}$  ve  $C_{den}$  değerleri kullanılarak lineerleştirilmemiş regresyon yöntemiyle yapılmış ve adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich, modellerinden hangisine en iyi uyduğu araştırılarak model sabitleri bulunmuştur. Bulunan model sabitleri Çizelge 5.15.'de sunulmuştur. Model sabitlerinden yararlanarak hesaplanan  $q_{den}$  değerleri yardımıyla her bir model için elde edilen izotermeler deneysel noktalarla aynı grafik üzerinde Şekil 5.18.'de karşılaştırılmıştır. Ayrıca her bir model için hesaplanan  $q_{den}$  değerleri ve % bulunan hatalar Çizelge 5.16.'da sunulmuştur. Şekil 5.17 ve Çizelge 5.16.'dan kadmiyum(II) iyonlarının kile adsorpsiyonunda Langmuir modeline daha iyi uyduğu görülmüştür.

Çizelge 5.15. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri (T=25°C, pH=6.0, K.H.=100 rpm)

Langmuir			Freunlich		
$Q^0$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (mg/g (L/mg) <sup>1/n</sup> )	$n$	$R^2$
17,57	0,049	0,997	4,33	3,91	0,980



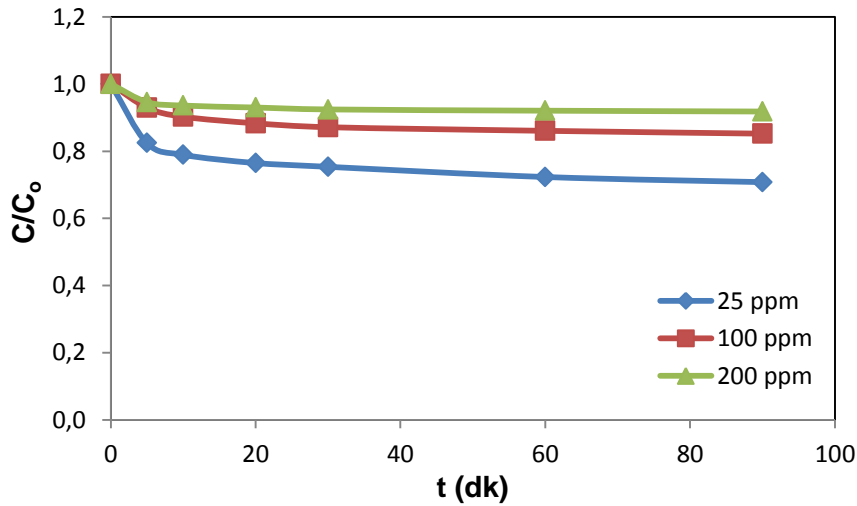
Şekil 5.18. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermeleriyle karşılaştırılması ( T=25°C, pH=6.0, K.H.= 100 rpm)

Çizelge 5.16. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel  $q_{den}$  değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan  $q_{den}$  değerleri ve % hata değerleri verilerek karşılaştırılması

$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
7,80	23,56	5,23	9,02	15,72
12,14	36,69	4,66	11,04	9,04
14,07	48,66	0,99	13,48	4,13
15,38	50,65	0,66	15,14	1,50
15,66	51,51	1,12	16,41	4,81
<b>Ortalama % hata</b>		2,53		7,04

### 5.3.1.5. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması

Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerdeki kütle aktarım katsayılarını elde etmek için, pH 6.0'da ve 25°C sabit sıcaklıkta  $C/C_0$ 'a karşı çizilen t eğrilere (Şekil 5.19) t=0 anında çizilen teğetlerin eğimlerinden bulunan  $k_1$  değerleri Çizelge 5.17.'de sunulmuştur. Çizelgeden görüldüğü gibi başlangıç kadmiyum(II) derişimi arttıkça dış taraf kütle aktarım katsayısı azalmaktadır.



Şekil 5.19. 25°C'da Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen  $C/C_0$ 'a karşı t eğrilere (pH =6.0,  $X_0=1.0$  g/L, K.H.=100 rpm)

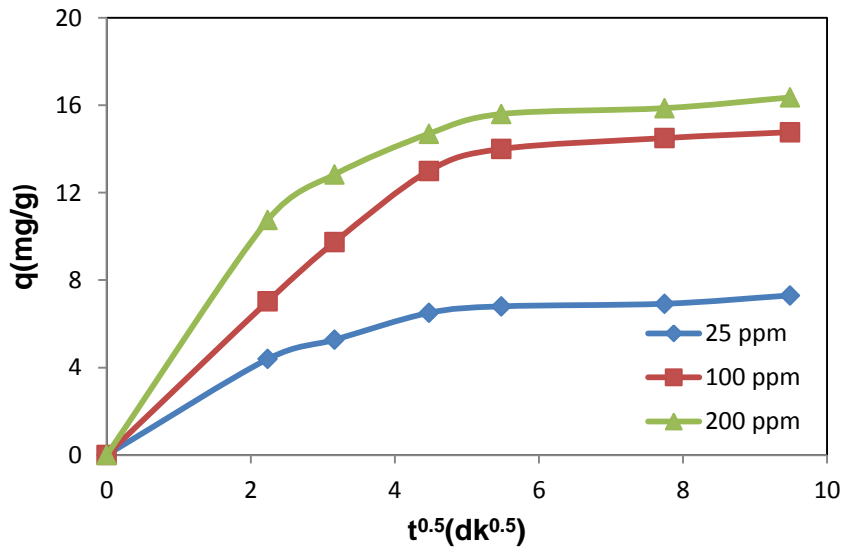


Çizelge 5.17. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları

$C_o$ (mg/L)	$k_1$ (cm/dk)
25,5	0,20
99,3	0,08
199,3	0,05

### 5.3.1.6. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması

Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerindeki iç difüzyon hız sabitlerini elde etmek için, pH 6.0'da ve 25°C sabit sıcaklıkta  $q$ 'ya karşı  $t^{0.5}$  eğrileri çizilmiştir (Şekil 5.20) ve  $q$ 'nun  $t^{0.5}$  ile değişiminin doğrusal olduğu bölgedeki eğimlerden bulunan  $K$  değerleri Çizelge 5.18.'de sunulmuştur. Çizelge 5.18.'den görüldüğü gibi başlangıç kadmiyum(II) derişimi arttıkça iç difüzyon hız sabiti artmaktadır.



Şekil 5.20. 25°C'da Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen  $q$ 'ya karşı  $t^{0.5}$  eğrileri (pH =6.0,  $X_o= 1.0$  g/L, K.H.=100 rpm)

Çizelge 5.18. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri

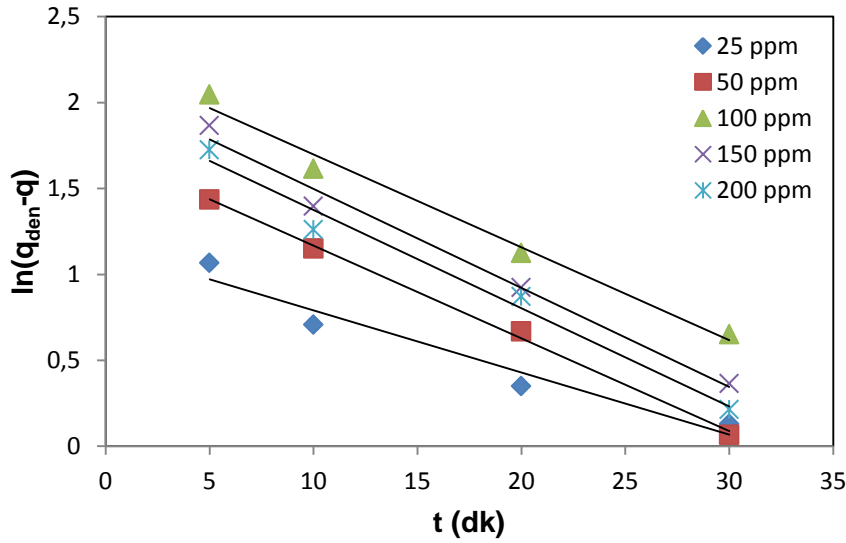
$C_o$ (mg/L)	$K$ (mg/g.dk <sup>0.5</sup> )
25,5	1,96
99,3	3,14
199,3	4,80

### 5.3.1.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması

Kadmiyum(II) iyonlarının kile adsorpsiyon kinetiğinin tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren kinetik modellerden hangisine daha iyi uyduğunu belirlemek üzere, deneysel verilere birinci ve ikinci derece pseudo (görünür) kinetik modeller uygulanmış ve her bir modele ait kinetik sabitler hesaplanmıştır.

#### **Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği**

Kadmiyum(II) iyonlarının kile adsorpsiyonunun birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere Eşitlik 3.21 kullanılarak  $\ln(q_{den}-q)$ 'ya karşı çizilen t doğrularından birinci derece hız sabitleri  $k_{1,ad}$  ve  $q_{den}$  değerleri farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde hesaplanmıştır. Elde edilen doğrular Şekil 5.21.'de, çalışılan tüm derişimlerde bulunan  $k_{1,ad}$ ,  $q_{den}$  değerleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.34.'de ikinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte sunulmuştur. Çizelgeden kadmiyum(II) için  $k_{1,ad}$  değerlerinin artan derişimle azaldığı gözlenmektedir.

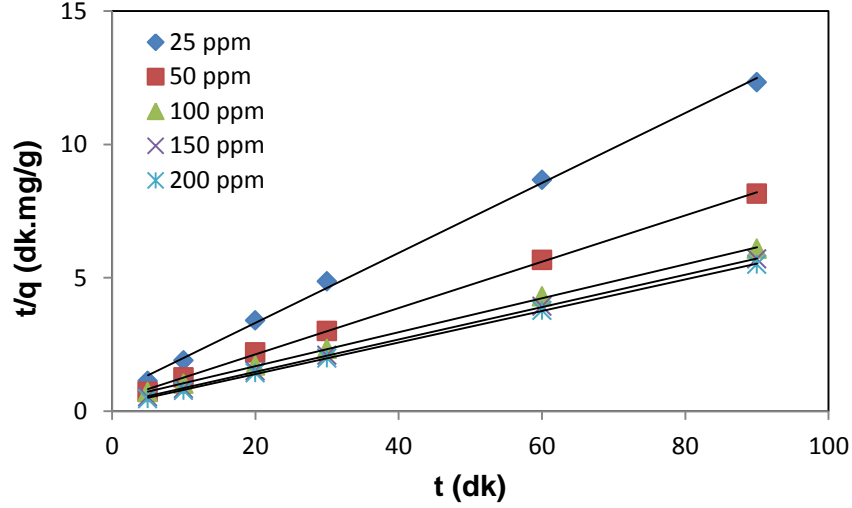


Şekil 5.21. 25°C'da Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri (pH=6.0,  $X_0=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm)

#### **İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği**

Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere Eşitlik 3.24 kullanılarak  $t/q$ 'ya karşı çizilen t doğrularından ikinci derece hız sabitleri  $k_{2,ad}$  ve  $q_{den}$  değerleri farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde hesaplanmıştır. Elde edilen doğrular Şekil 5.22.'de, çalışılan bütün derişimlerde bulunan  $k_{2,ad}$ ,  $q_{den}$  değerleri ve

korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.19.'da birinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte verilmiştir. Çizelgeden birinci kinetik modele benzer olarak  $k_{2,ad}$  değerlerinin artan derişim ile azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.22. 25°C'da Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri (pH=6.0,  $X_o=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm)

Çizelge 5.19. Kile kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan  $q_{den}$  değerlerinin karşılaştırılması.

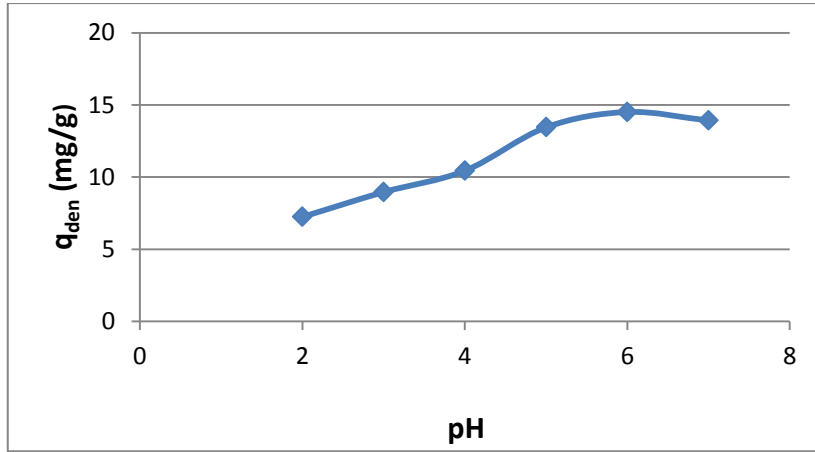
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
$C_o$ (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (1/dk)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	$R^2$	$k_{2,ad} \times 10^3$ (g/mg.dk)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	$R^2$
25,5	7,80	13,27	3,16	0,948	27,39	7,62	0,999
51,1	12,14	13,15	5,51	0,997	20,90	11,51	0,999
99,3	14,07	12,44	9,37	0,986	18,30	15,72	0,999
149,6	15,38	12,00	7,95	0,986	15,42	16,45	0,999
199,3	15,66	8,31	7,00	0,982	11,00	16,92	0,999

Çizelgeden görüleceği gibi, ikinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik  $q_{den}$  değerleri deneysel  $q_{den}$  değerlerine, birinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik  $q_{den}$  değerlerinden daha yakındır. Birinci derece kinetik model için çalışılan tüm derişim değerlerinde korelasyon katsayıları ikinci derece kinetik modele göre daha düşük bulunmuştur.

### 5.3.2. Nikel (II) Adsorpsiyonu

#### 5.3.2.1. Başlangıç pH'nın Etkisi

Kilin adsorbent olarak kullanıldığı kesikli sistem çalışmalarında, başlangıç pH'nın nikel(II) iyonlarının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarına etkisi, 100 mg/L başlangıç nikel(II) derişiminde, pH 2-7 aralığında incelenmiştir. Şekil 5.23.'den görüldüğü gibi en yüksek dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarı bu adsorbent içinde pH 6.0 değerinde gözlenmiştir. Optimum çalışma pH'ı nikel(II) için 6.0 olarak seçilmiştir.



Şekil 5.23. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarına etkisi ( $C_o=100$  mg/L,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $X_o=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm).

#### 5.3.2.2. Başlangıç Nikel(II) Derişiminin Etkisi

Başlangıç derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarına etkisi çalışma pH değeri olarak saptanan pH 6.0' da 25-200 mg/L başlangıç derişim aralığında incelenmiştir. Çizelge 5.20.'de başlangıç nikel(II) derişiminin değiştirilmesiyle elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri verilmiştir.

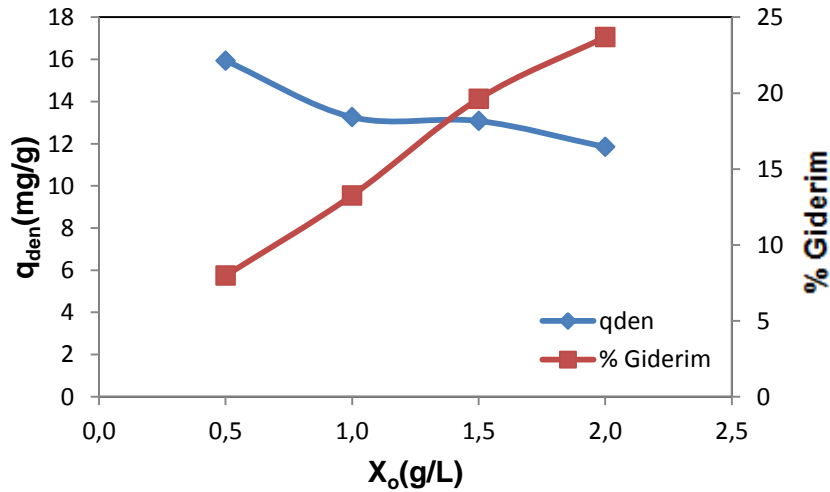
Çizelgeden başlangıç nikel(II) derişiminin artmasıyla dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarının arttığı verimin ise azaldığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.20. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen dengede adsorplanan nikel(II) miktarları ve % giderim değerleri (pH=6.0  $X_o=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm)

$C_o$ (mg/L)	$q_{den}$ (mg/g)	% Giderim
25,8	8,31	32,1
50,6	11,98	23,6
99,6	14,05	14,1
148,6	14,22	9,5
198,9	14,79	7,4

### 5.3.2.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi

Kile nikel(II) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarına ve % nikel(II) giderimine etkisi, adsorbent derişiminin 0,5-2 g/L aralığında değiştirilmesiyle incelenmiş ve bulunan sonuçlar Şekil 5.24.'de gösterilmiştir. Şekilden adsorbent derişimi arttıkça, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) değerlerinin azaldığı adsorpsiyon veriminin ise arttığı görülmektedir.



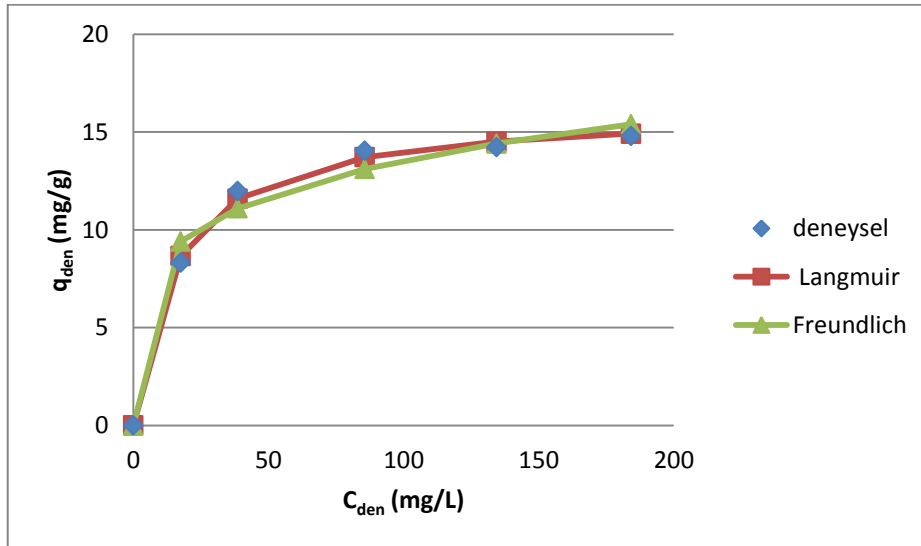
Şekil 5.24. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarına ve % nikel(II) giderimine etkisi (T=25°C, pH=6.0,  $C_o=100$  mg/L, K.H.= 100 rpm).

#### 5.3.2.4. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Denge Sabitlerinin Bulunması

Nikel(II) iyonlarının kile adsorpsiyonunda denge modellemesi, pH 6.0'da elde edilen deneysel  $q_{den}$  ve  $C_{den}$  değerleri kullanılarak lineerleştirilmemiş regresyon yöntemiyle yapılmış ve adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich, modellerinden hangisine en iyi uyduğu araştırılarak model sabitleri bulunmuştur. Bulunan model sabitleri Çizelge 5.21.'de sunulmuştur. Model sabitlerinden yararlanarak hesaplanan  $q_{den}$  değerleri yardımıyla her bir model için elde edilen izoterm deneyel noktalarla aynı grafik üzerinde Şekil 5.25.'de karşılaştırılmıştır. Ayrıca her bir model için hesaplanan  $q_{den}$  değerleri ve % bulunan hatalar Çizelge 5.22.'de sunulmuştur. Şekil 5.24'den ve Çizelge 5.22.'den nikel(II)'nin Kitosan-Kil Kompozitine adsorpsiyonun da Langmuir modeline daha iyi uyduğu görülmüştür.

Çizelge 5.21. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri (T=25°C, pH=6.0, K.H.=100 rpm)

Langmuir			Freunlich		
$Q^o$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (mg/g (L/mg) <sup>1/n</sup> )	$n$	$R^2$
16,14	0,06	0,997	5,15	4,76	0,980



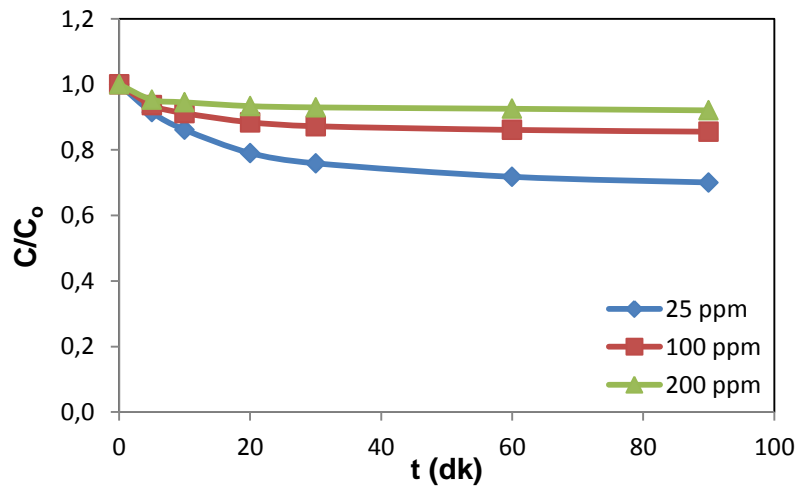
Şekil 5.25. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermiyle karşılaştırılması ( T=25°C, pH=6.0, K.H.= 100 rpm)

Çizelge 5.22. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel  $q_{den}$  değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan  $q_{den}$  değerleri ve % hata değerleri verilerek karşılaştırılması

$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
8,31	8,65	4,15	9,39	13,07
11,98	11,59	3,22	11,09	7,41
14,05	13,71	2,38	13,10	6,72
14,22	14,50	2,03	14,40	1,33
14,79	14,91	0,86	15,39	4,08
<b>Ortalama %hata</b>		2,53		6,52

### 5.3.2.5. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması

Kile nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerdeki kütle aktarım katsayılarını elde etmek için, pH 6.0'da ve 25°C sabit sıcaklıkta  $C/C_0$ 'a karşı t eğrileri çizilmiş (Şekil 5.26) ve bu eğrilere t=0 anında çizilen teğetlerin eğimlerinden bulunan  $k_f$  değerleri ise Çizelge 5.23.'de sunulmuştur. Çizelgeden görüldüğü gibi başlangıç nikel(II) derişimi arttıkça dış taraf kütle aktarım katsayısı azalmaktadır.



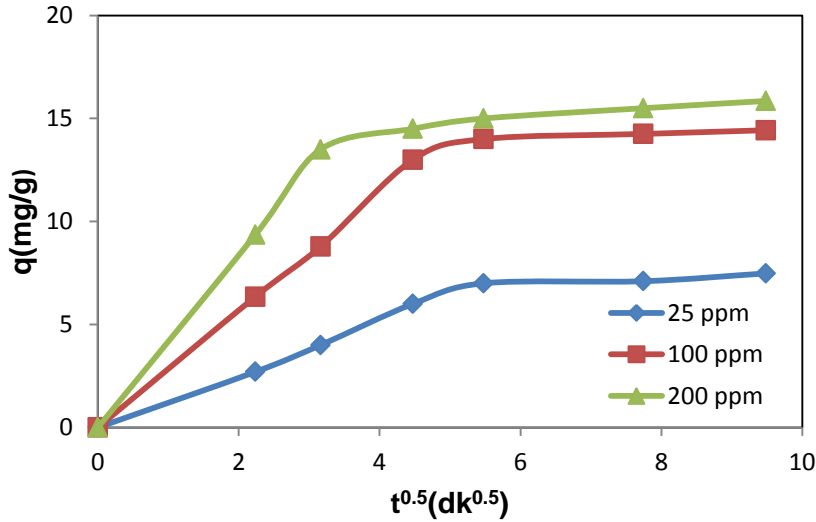
Şekil 5.26. 25°C'da kile nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen  $C/C_0$ 'a karşı t eğrileri (pH =6.0,  $X_0=1.0$  g/L, K.H.=100 rpm)

Çizelge 5.23. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları

$C_o$ (mg/L)	$k_1$ (cm/dk)
25,8	0,17
99,6	0,06
198,9	0,05

### 5.3.2.6. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması

Kile nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerindeki iç difüzyon hız sabitlerini elde etmek için, pH 6.0'da ve 25°C sabit sıcaklıkta  $q$ 'ya karşı  $t^{0.5}$  eğrileri çizilmiştir (Şekil 5.27) ve  $q$ 'nun  $t^{0.5}$  ile değişiminin doğrusal olduğu bölgedeki eğimlerden bulunan  $K$  değerleri Çizelge 5.24.'de sunulmuştur. Çizelge 5.24.'den görüldüğü gibi başlangıç nikel(II) derişimi arttıkça iç difüzyon hız sabiti artmaktadır.



Şekil 5.27. 25°C'da Kile nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen  $q$ 'ya karşı  $t^{0.5}$  eğrileri (pH =6.0,  $X_o$ = 1.0 g/L, K.H.=100 rpm)

Çizelge 5.24. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri

$C_o$ (mg/L)	$K$ (mg/g.dk <sup>0.5</sup> )
25,8	0,95
99,6	2,83
198,9	4,18

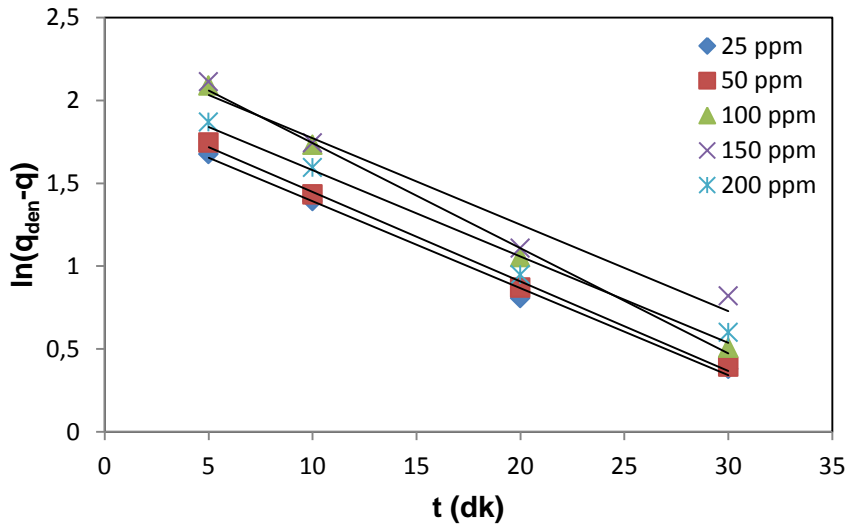


### 5.3.2.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması

Nikel(II) iyonlarının kile adsorpsiyon kinetiğinin tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren kinetik modellerden hangisine daha iyi uyduğunu belirlemek üzere, deneysel verilere birinci ve ikinci derece pseudo (görünür) kinetik modeller uygulanmış ve her bir modele ait kinetik sabitler hesaplanmıştır.

#### Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

Nikel(II) iyonlarının kile adsorpsiyonunun birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere Eşitlik 3.21 kullanılarak  $\ln(q_{den}-q)$ 'ya karşı çizilen t doğrularından birinci derece hız sabitleri  $k_{1,ad}$  ve  $q_{den}$  değerleri farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde hesaplanmıştır. Elde edilen doğrular Şekil 5.28.'de, çalışılan tüm derişimlerde bulunan  $k_{1,ad}$ ,  $q_{den}$  değerleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.25.'de ikinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte sunulmuştur. Çizelgeden nikel(II) için  $k_{1,ad}$  değerlerinin artan derişimle azaldığı gözlenmektedir.

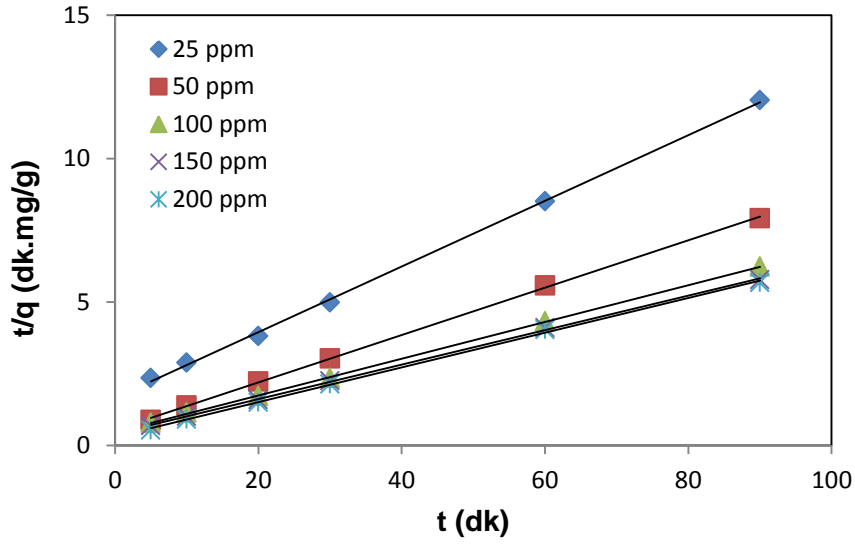


Şekil 5.28. 25°C'da Kile nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri (pH=6.0,  $X_0=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm)

#### İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

Kile nikel(II) adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere Eşitlik 3.24 kullanılarak  $t/q$ 'ya karşı çizilen t doğrularından ikinci derece hız sabitleri  $k_{2,ad}$  ve  $q_{den}$  değerleri farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde hesaplanmıştır. Elde edilen doğrular Şekil 5.29.'da, çalışılan bütün derişimlerde bulunan  $k_{2,ad}$ ,  $q_{den}$  değerleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.25.'de birinci derece kinetik model sonuçlarıyla

birlikte verilmiştir. Çizelgeden birinci kinetik modele benzer olarak  $k_{2,ad}$  değerlerinin artan derişim ile azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.29. 25°C'da Kile nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri (pH=6.0,  $X_0=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm)

Çizelge 5.25. Kile nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan  $q_{den}$  değerlerinin karşılaştırılması

		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
$C_0$ (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (1/dk)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	$R^2$	$k_{2,ad} \times 10^3$ (g/mg.dk)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	$R^2$
25,8	8,31	14,62	6,79	0,994	14,09	8,73	0,999
50,6	11,98	12,46	7,31	0,997	10,77	12,12	0,999
99,6	14,05	12,07	10,77	0,996	10,29	15,60	0,999
148,6	14,22	12,02	9,91	0,965	9,97	16,61	0,999
198,4	14,79	12,00	8,17	0,983	9,94	16,75	0,999

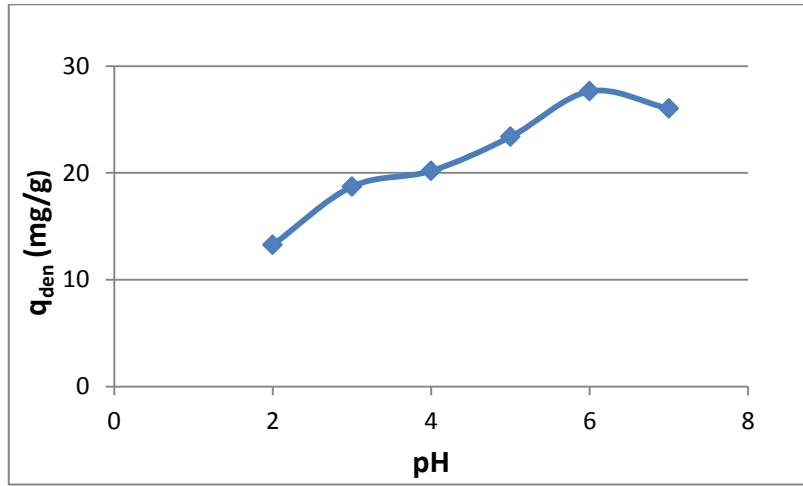
Çizelgeden görüleceği gibi, ikinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik  $q_{den}$  değerleri deneysel  $q_{den}$  değerlerine, birinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik  $q_{den}$  değerlerinden daha yakındır. Birinci derece kinetik model için çalışılan tüm derişim değerlerinde korelasyon katsayıları ikinci derece kinetik modele göre daha düşük bulunmuştur.

## 5.4. Tek Bileşenli Kesikli Sistem Kitosan-Kil Kompozit Çalışmaları

### 5.4.1. Kadmiyum(II) Adsorpsiyonu

#### 5.4.1.1. Başlangıç pH'ının Etkisi

Kitosan-Kil kompozitinin adsorbent olarak kullanıldığı kesikli sistem çalışmalarında, çözeltinin başlangıç pH'ı adsorpsiyon kapasitesini ve dengesini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Başlangıç pH'nın kadmiyum(II)'nin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına etkisi, 100 mg/L başlangıç kadmiyum(II) derişiminde, pH 2-7 aralığında incelenmiştir. Şekil 5.30.'dan görüldüğü gibi kompozit adsorbent içinde en yüksek dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarı pH 6.0'da gözlenmiştir. Optimum çalışma pH'ı kadmiyum(II) için 6.0 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.30. Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına etkisi ( $C_o=100$  mg/L,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $X_o=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm).

#### 5.4.1.2. Başlangıç Kadmiyum(II) Derişiminin Etkisi

Başlangıç derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına etkisi pH 6.0'da başlangıç kadmiyum(II) 25-200 mg/L derişim aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Çizelge 5.26.'da başlangıç kadmiyum(II) derişiminin değiştirilmesiyle elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri ve % giderimler verilmiştir.

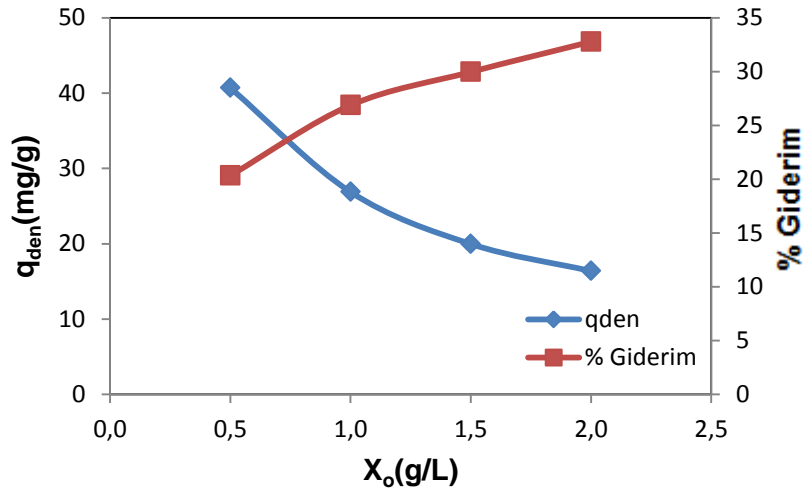
Çizelgeden başlangıç kadmiyum(II) derişiminin artmasıyla dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarının arttığı, verimin ise azaldığı gözlenmektedir. Bunun nedeni de kompozit adsorbentin adsorplayabileceği en yüksek kapasiteye ulaşmış olmasıdır.

Çizelge 5.26. Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen dengede adsorplanan kadmiyum(II) miktarları ve % giderim değerleri (pH=6.0  $X_0=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm)

$C_0$ (mg/L)	$q_{den}$ (mg/g)	% Giderim
25,3	17,52	69,2
51,2	25,46	49,7
100,7	29,37	29,2
151,1	30,73	20,3
201,5	31,77	15,8

#### 5.4.1.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi

Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına ve % kadmiyum(II) giderimine etkisi, adsorbent derişiminin 0,5-2 g/L aralığında değiştirilmesiyle incelenmiş ve bulunan sonuçlar Şekil 5.31.'de gösterilmiştir. Şekilden adsorbent derişimi arttıkça, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) değerlerinin azaldığı adsorpsiyon veriminin ise arttığı görülmektedir.



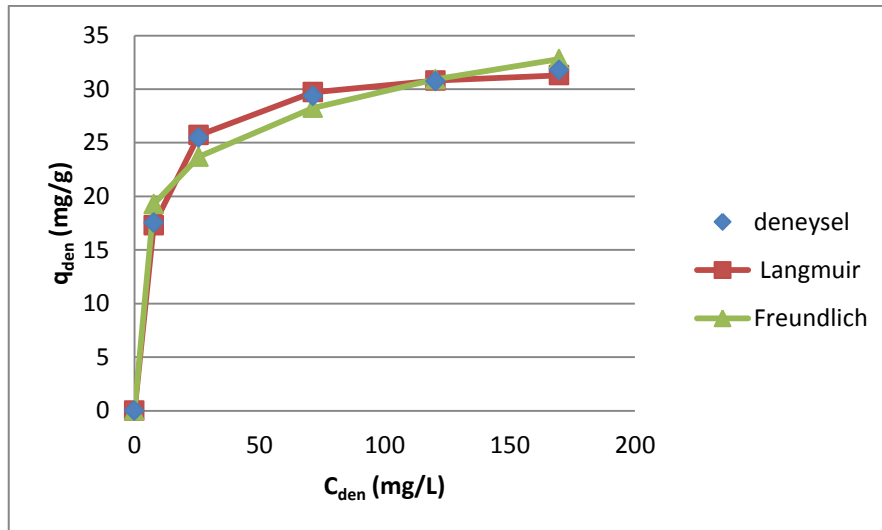
Şekil 5.31. Kitosan-Kil Kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarına ve % kadmiyum(II) giderimine etkisi (T=25°C, pH=6.0,  $C_0= 100$  mg/L, K.H.= 100 rpm).

#### 5.4.1.4. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Denge Sabitlerinin Bulunması

Kadmiyum(II) iyonlarının kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda denge modellemesi, pH 6.0'da elde edilen deneysel  $q_{den}$  ve  $C_{den}$  değerleri kullanılarak lineerleştirilmemiş regresyon yöntemiyle yapılmış ve adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich modellerinden hangisine en iyi uyduğu araştırılarak model sabitleri bulunmuştur. Bulunan model sabitleri Çizelge 5.27.'de sunulmuştur. Model sabitlerinden yararlanarak hesaplanan  $q_{den}$  değerleri yardımıyla her bir model için elde edilen izoterm deneyel noktalarla aynı grafik üzerinde Şekil 5.32.'de karşılaştırılmıştır. Ayrıca her bir model için hesaplanan  $q_{den}$  değerleri ve % bulunan hatalar Çizelge 5.28'de sunulmuştur. Sunulan şekilden ve Çizelge 5.28.'den kadmiyum(II)'nin kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda Langmuir modeline daha iyi uyduğu görülmüştür.

Çizelge 5.27. Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri (  $T=25^{\circ}C$ ,  $pH=6.0$ ,  $K.H.= 100$  rpm)

Langmuir			Freunlich		
$Q^{\circ}$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (mg/g (L/mg) <sup>1/n</sup> )	$n$	$R^2$
32,56	0,145	0,999	13,53	5,79	0,988



Şekil 5.32. Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermiyle karşılaştırılması (  $T=25^{\circ}C$ ,  $pH=6.0$ ,  $K.H.= 100$  rpm)

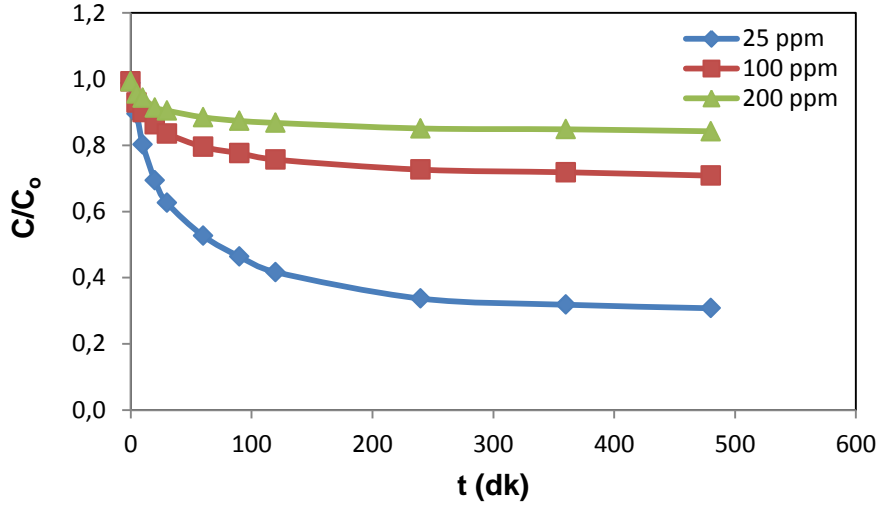
Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel  $q_{den}$  değerleriyle, lineerleştirilmemiş regresyon yapılarak hesaplanan Langmuir ve Freundlich model sabitleri kullanılarak bulunan teorik  $q_{den}$  değerleri izelge 5.28.'de % hata ve % ortalama hata değerleri verilerek karşılaştırılarak deneysel sonuçların en iyi hangi adsorpsiyon modeline uyduğu araştırılmıştır. Deneysel sisteminin, minimum ortalama % hata değerini veren adsorpsiyon modeline en iyi uyacağı dūřunūlmūřtır. Buna gōre Langmuir adsorpsiyon modelinin sistemi dah iyi tanımladığı sōylenebilir.

Çizelge 5.28. Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel  $q_{den}$  değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan  $q_{den}$  değerleri ve % hata değerleri verilerek karşılaştırılması

$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
17,52	17,30	1,24	19,28	10,03
25,46	25,71	0,98	23,69	6,93
29,37	29,70	1,14	28,25	3,82
30,73	30,80	0,24	30,92	0,61
31,77	31,30	1,49	32,80	3,25
<b>Ortalama %hata</b>		1,02		4,93

#### 5.4.1.5 Dış Taraf Kūtle Aktarım Katsayısının Bulunması

Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı bařlangıç kadmiyum(II) deriřimlerdeki kūtle aktarım katsayılarını elde etmek için, pH 6.0'da ve 25°C sabit sıcaklıkta  $C/C_0$ 'a karřı t eęrileri çizilmiř (řekil 5.33) ve bu eęrilere t=0 anında çizilen teęetlerin eęimlerinden bulunan  $k_1$  deęerleri ise izelge 5.29.'da sunulmuřtur. Çizelgeden gōrūldūęu gibi bařlangıç kadmiyum(II) deriřimi arttıķa dıř taraf kūtle aktarım katsayısı azalmaktadır.



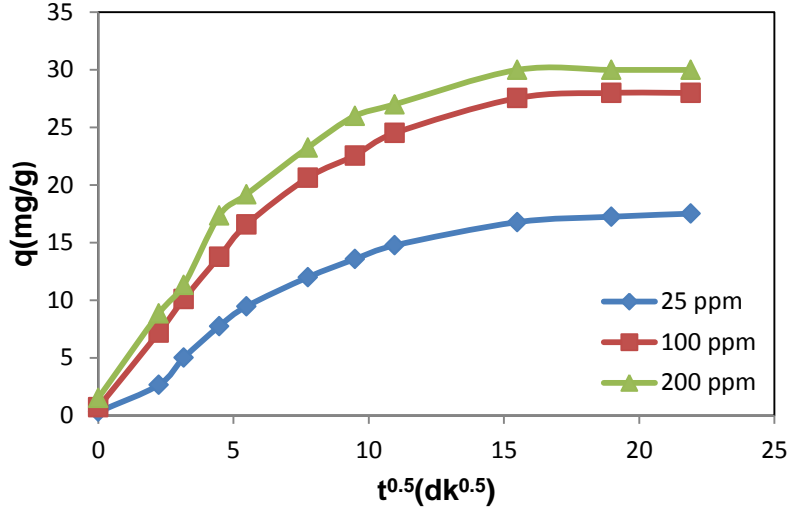
Şekil 5.33. 25°C'da Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen  $C/C_0$ 'a karşı  $t$  eğrileri (pH =6.0,  $X_0=1.0$  g/L, K.H.=100 rpm)

Çizelge 5.29. Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları

$C_0$ (mg/L)	$k_1$ (cm/dk)
25,3	0,08
100,7	0,04
201,5	0,01

#### 5.4.1.6. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması

Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerindeki iç difüzyon hız sabitlerini elde etmek için, pH 6.0'da ve 25°C sabit sıcaklıkta  $q$ 'ya karşı  $t^{0.5}$  eğrileri çizilmiştir (Şekil 5.34) ve  $q$ 'nun  $t^{0.5}$  ile değişiminin doğrusal olduğu bölgedeki eğimlerden bulunan  $K$  değerleri Çizelge 5.30.'da sunulmuştur. Çizelge 5.30.'dan görüldüğü gibi başlangıç kadmiyum(II) derişimi arttıkça iç difüzyon hız sabiti artmaktadır.



Şekil 5.34. 25°C’da Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen  $q$ ’ya karşı  $t^{0.5}$  eğrileri (pH =6.0,  $X_0= 1.0$  g/L, K.H.=100 rpm)

Çizelge 5.30. Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri

$C_0$ (mg/L)	$K$ (mg/g.dk <sup>0.5</sup> )
25,3	3,05
100,7	3,90
201,5	7,28

#### 5.4.1.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması

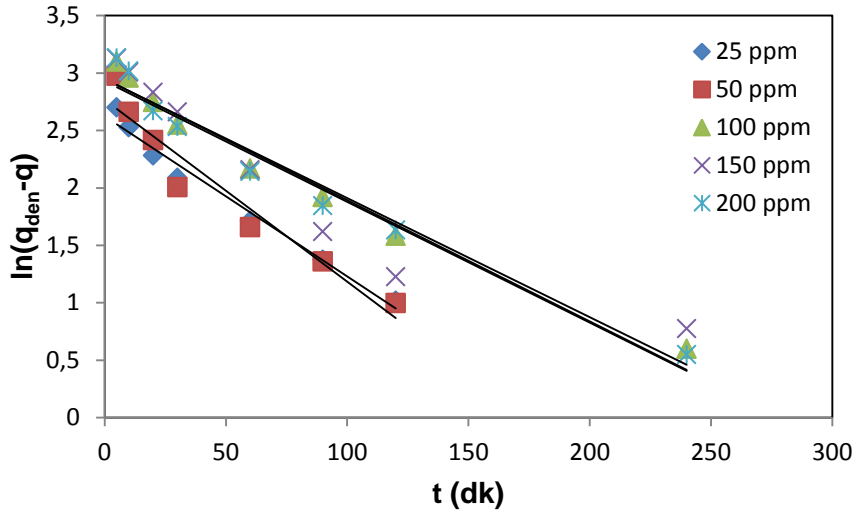
Kadmiyum(II)’nin kitosan-kil kompozitine adsorpsiyon kinetiğinin tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren kinetik modellerden hangisi ile daha iyi uyumlu olduğunu belirlemek üzere, adsorpsiyon verilerine birinci ve ikinci derece pseudo kinetik modeller uygulanmış ve her bir modele ait kinetik sabitler hesaplanmıştır.

#### Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

Kadmiyum(II) iyonlarının kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonun birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere Eşitlik 3.21 kullanılarak  $\log(q_{den}-q)$ ’ya karşı çizilen  $t$  doğrularından birinci derece hız sabitleri  $k_{1,ad}$  ve  $q_{den}$  değerleri farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde hesaplanmıştır. Elde edilen doğrular Şekil 5.35.’de, çalışılan tüm derişimlerde bulunan  $k_{1,ad}$ ,  $q_{den}$  değerleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.31.’de



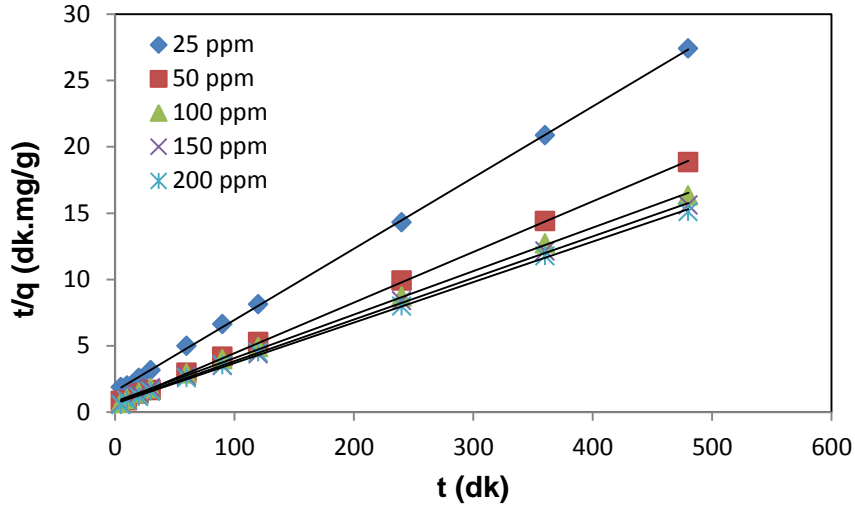
ikinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte sunulmuştur. Çizelgeden kadmiyum(II) için  $k_{1,ad}$  değerlerinin artan derişimle azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.35. 25°C'da Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri (pH=6.0, X<sub>0</sub>=1.0 g/L, K.H.= 100 rpm)

### **İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği**

Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere Eşitlik 3.24 kullanılarak t/q'ya karşı çizilen t doğrularından ikinci derece hız sabitleri  $k_{2,ad}$  ve  $q_{den}$  değerleri farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde hesaplanmıştır. Elde edilen doğrular Şekil 5.36.'da, çalışılan bütün derişimlerde bulunan  $k_{2,ad}$ ,  $q_{den}$  değerleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.31.'de birinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte verilmiştir. Çizelgeden birinci kinetik modele benzer olarak  $k_{2,ad}$  değerlerinin artan derişim ile azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.36. 25°C’da Kitosan-Kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri (pH=6.0, X<sub>0</sub>=1.0 g/L, K.H.= 100 rpm)

Çizelge 5.31. Kitosan-Kil Kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan q<sub>den</sub> değerlerinin karşılaştırılması.

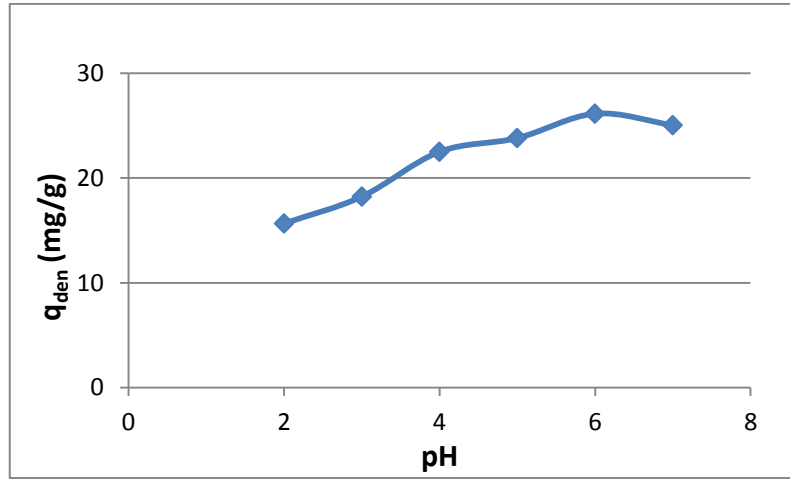
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C <sub>0</sub> (mg/L)	q <sub>den,den</sub> (mg/g)	k <sub>1,ad</sub> x10 <sup>2</sup> (1/dk)	q <sub>den,hes</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>2,ad</sub> x10 <sup>4</sup> (g/mg.dk)	q <sub>den,hes</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
25,3	17,52	3,20	13,78	0,977	20,63	18,42	0,999
51,2	25,46	3,04	15,91	0,931	20,11	25,06	0,999
100,7	29,37	2,40	19,05	0,973	13,13	29,94	0,999
151,1	30,73	2,22	18,71	0,912	13,01	30,86	0,999
201,5	31,77	1,99	19,07	0,965	12,98	31,50	0,999

Çizelgeden görüleceği gibi, ikinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik q<sub>den</sub> değerleri deneysel q<sub>den</sub> değerlerine, birinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik q<sub>den</sub> değerlerinden daha yakındır. Birinci derece kinetik model için çalışılan tüm derişim değerlerinde korelasyon katsayıları ikinci derece kinetik modele göre daha düşük bulunmuştur.

## 5.4.2. Nikel(II) Adsorpsiyonu

### 5.4.2.1. Başlangıç pH'ının Etkisi

Kitosan-Kil kompozitinin adsorbent olarak kullanıldığı kesikli sistem çalışmalarında, başlangıç pH'nın nikel(II)'nin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarına etkisi, 100 mg/L başlangıç nikel(II) derişiminde, pH 2-7 aralığında incelenmiştir. Şekil 5.37.'dan görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 6.0'da gözlenmiştir. Nikel(II) adsorpsiyon çalışmaları için optimum çalışma pH'ı yine 6.0 olarak seçilmiştir.



Şekil 5.37. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarına etkisi ( $C_0=100$  mg/L,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $X_0=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm).

### 5.4.2.2. Başlangıç Nikel(II) Derişiminin Etkisi

Başlangıç derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarına etkisi çalışma pH değeri olarak saptanan pH 6.0' da 25-200 mg/L başlangıç derişim aralığında incelenmiştir. Çizelge 5.32.'de başlangıç nikel(II) derişiminin değiştirilmesiyle elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri verilmiştir.

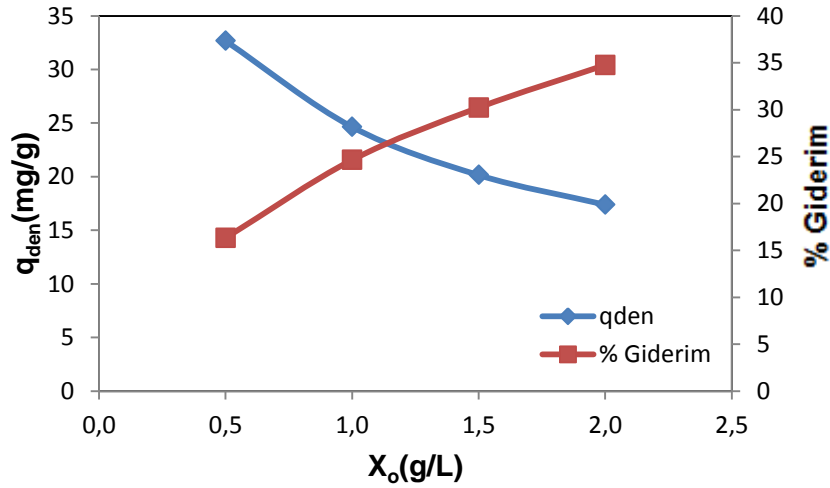
Çizelgeden başlangıç nikel(II) derişiminin artmasıyla dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarının arttığı verimin ise azaldığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.32. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen dengede adsorplanan nikel(II) miktarları ve % giderim değerleri (pH=6.0  $X_o=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm)

$C_o$ (mg/L)	$q_{den}$ (mg/g)	% Giderim
24,9	16,58	66,5
51,6	24,18	46,8
100,4	26,17	26,0
150,6	27,48	18,2
200,8	28,72	14,3

#### 5.4.2.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi

Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin denge adsorpsiyon kapasitesine ve % nikel(II) giderimine etkisi, adsorbent derişiminin 0,5-2 g/L aralığında değiştirilmesiyle incelenmiş ve bulunan sonuçlar Şekil 5.38.'de gösterilmiştir. Şekilden adsorbent derişimi arttıkça, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) değerlerinin azaldığı adsorpsiyon veriminin ise arttığı görülmektedir.



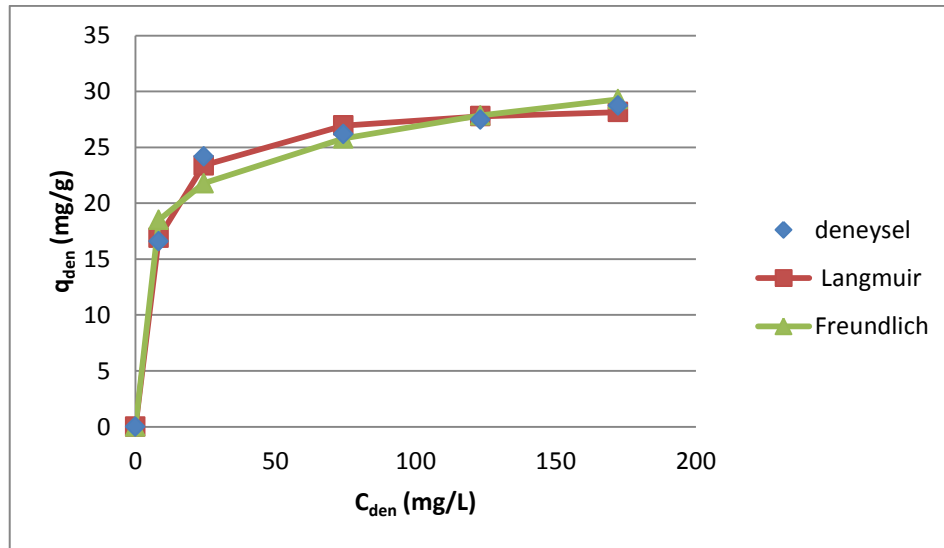
Şekil 5.38. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarına ve % nikel (II) giderimine etkisi (T=25°C, pH=6.0,  $C_o=100$  mg/L, K.H.= 100 rpm).

#### 5.4.2.4. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Denge Sabitlerinin Bulunması

Nikel(II) iyonlarının kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda denge modellemesi, pH 6.0'da elde edilen deneysel  $q_{den}$  ve  $C_{den}$  değerleri kullanılarak lineerleştirilmemiş regresyon yöntemiyle yapılmış ve adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich modellerinden hangisine en iyi uyduğu araştırılarak model sabitleri bulunmuştur. Bulunan model sabitleri Çizelge 5.33.'de sunulmuştur. Model sabitlerinden yararlanarak hesaplanan  $q_{den}$  değerleri yardımıyla her bir model için elde edilen izoterm deneyel noktalarla aynı grafik üzerinde Şekil 5.39.'da karşılaştırılmıştır. Ayrıca her bir model için hesaplanan  $q_{den}$  değerleri ve % bulunan hatalar Çizelge 5.34.'de sunulmuştur. Sunulan şekilden ve Çizelge 5.34.'den nikel(II)'nin Kitosan-Kil Kompozitine adsorpsiyonun Langmuir modeline daha iyi uyduğu görülmüştür.

Çizelge 5.33. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri (T=25°C, pH=6.0, K.H.=100 rpm)

Langmuir			Freunlich		
$Q^0$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (mg/g (L/mg) <sup>1/n</sup> )	$n$	$R^2$
29,13	0,166	0,997	13,40	6,58	0,983



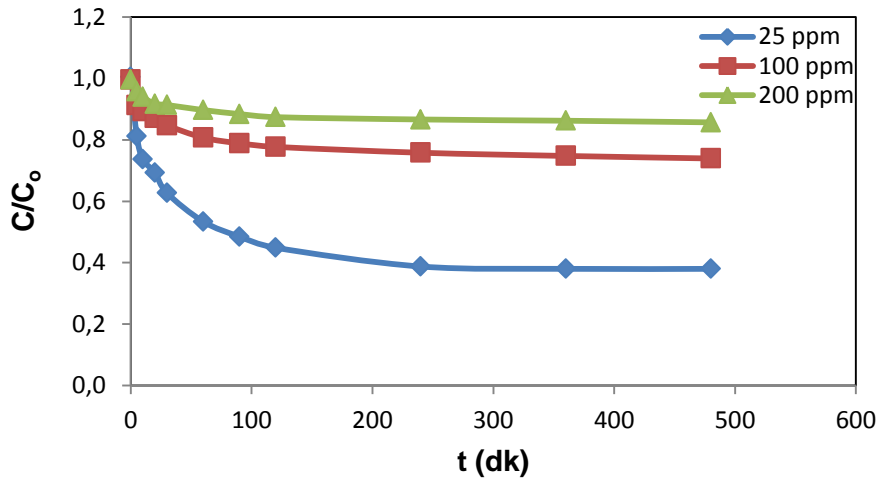
Şekil 5.39. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermiyle karşılaştırılması ( T=25°C, pH=6.0, K.H.= 100 rpm)

Çizelge 5.34. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel  $q_{den}$  değerlerinin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan  $q_{den}$  değerleri ve % hata değerleri verilerek karşılaştırılması

$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
16,58	16,90	1,96	18,49	11,54
24,18	23,37	3,33	21,78	9,93
26,17	26,95	2,98	25,78	1,48
27,48	27,78	1,09	27,84	1,31
28,72	28,15	1,98	29,30	2,00
<b>Ortalama %hata</b>		2,27		5,25

#### 5.4.2.5. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması

Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimindeki kütle aktarım katsayılarını elde etmek için, pH 6.0'da ve 25°C sabit sıcaklıkta  $C/C_0$ 'a karşı t eğrileri çizilmiş (Şekil 5.40) ve bu eğrilere t=0 anında çizilen teğetlerin eğimlerinden bulunan  $k_1$  değerleri ise Çizelge 5.35.'de sunulmuştur. Çizelgeden görüldüğü gibi başlangıç nikel(II) derişimi arttıkça dış taraf kütle aktarım katsayısı azalmaktadır.



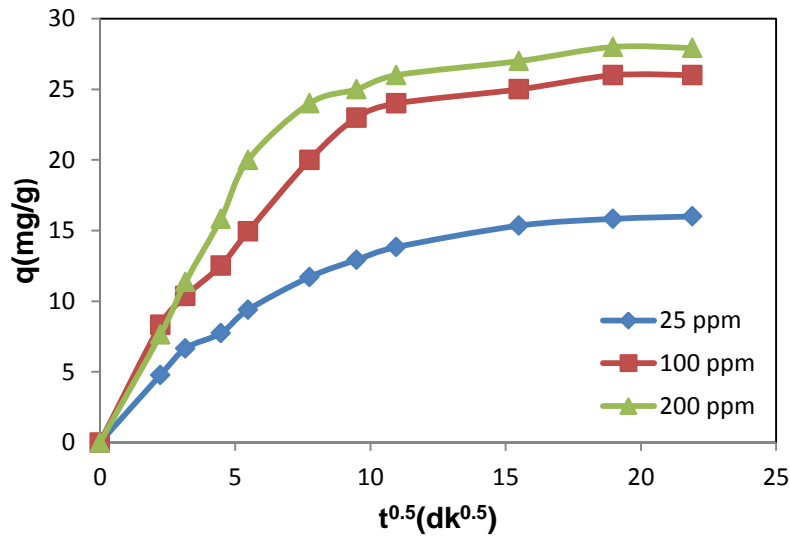
Şekil 5.40. 25°C'da Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen  $C/C_0$ 'a karşı t eğrileri (pH =6.0,  $X_0=1.0$  g/L, K.H.=100 rpm)

Çizelge 5.35. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları

$C_0$ (mg/L)	$k_1$ (cm/dak)
24,9	0,17
100,4	0,10
200,8	0,04

#### 5.4.2.6. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması

Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerdeki iç difüzyon hız sabitlerini elde etmek için, pH 6.0'da ve 25°C sabit sıcaklıkta  $q$ 'ya karşı  $t^{0.5}$  eğrileri çizilmiştir (Şekil 5.41) ve  $q$ 'nun  $t^{0.5}$  ile değişiminin doğrusal olduğu bölgedeki eğimlerden bulunan K değerleri Çizelge 5.36.'da sunulmuştur. Çizelge 5.36.'dan görüldüğü gibi başlangıç nikel(II) derişimi arttıkça iç difüzyon hız sabiti artmaktadır.



Şekil 5.41. 25°C'da Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen  $q$ 'ya karşı  $t^{0.5}$  eğrileri (pH =6.0,  $X_0$ = 1.0 g/L, K.H.=100 rpm)

Çizelge 5.36. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri

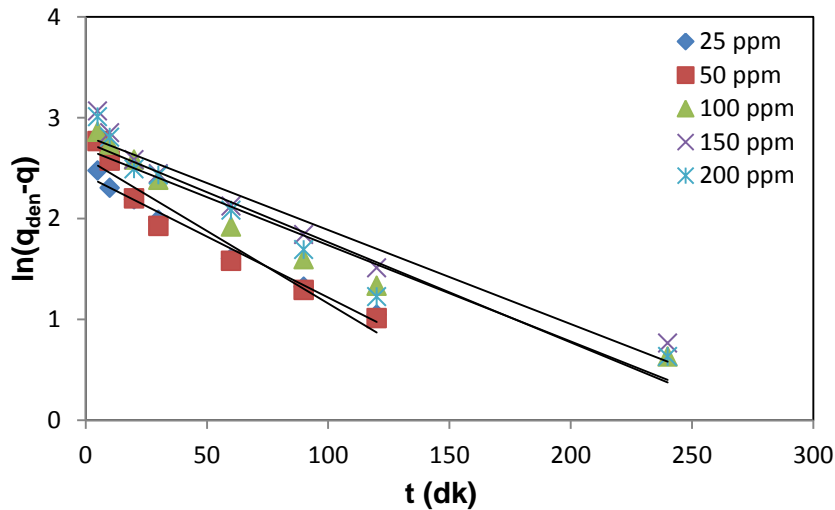
$C_0$ (mg/L)	$K$ (mg/g.dk <sup>0.5</sup> )
24,9	2,11
100,4	3,36
200,8	6,55

#### 5.4.2.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması

Nikel(II) iyonlarının Kitosan-Kil kompozitine adsorpsiyon kinetiğinin tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren kinetik modellerden hangisi ile daha iyi uyumlu olduğunu belirlemek üzere, adsorpsiyon verilerine birinci ve ikinci derece pseudo (görünür) kinetik modeller uygulanmış ve her bir modele ait kinetik sabitler hesaplanmıştır.

#### Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

Nikel(II) iyonlarının Kitosan-Kil kompozitine adsorpsiyonun birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere Eşitlik 3.21 kullanılarak  $\log(q_{den}-q)$ 'ya karşı çizilen  $t$  doğrularından birinci derece hız sabitleri  $k_{1,ad}$  ve  $q_{den}$  değerleri farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde hesaplanmıştır. Elde edilen doğrular Şekil 5.42.'de, çalışılan tüm derişimlerde bulunan  $k_{1,ad}$ ,  $q_{den}$  değerleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.37.'de ikinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte sunulmuştur. Çizelgeden nikel(II) için  $k_{1,ad}$  değerlerinin artan derişimle azaldığı gözlenmektedir.

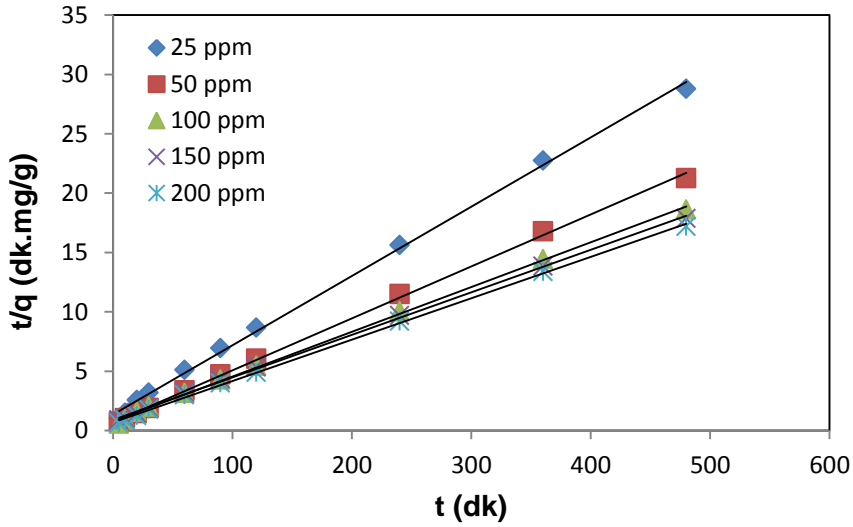


Şekil 5.42. 25°C'da Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri (pH=6.0,  $X_0=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm)



## İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere Eşitlik 3.24 kullanılarak  $t/q$ 'ya karşı çizilen  $t$  doğrularından ikinci derece hız sabitleri  $k_{2,ad}$  ve  $q_{den}$  değerleri farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde hesaplanmıştır. Elde edilen doğrular Şekil 5.43.'de, çalışılan bütün derişimlerde bulunan  $k_{2,ad}$ ,  $q_{den}$  değerleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.37.'de birinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte verilmiştir. Çizelgeden birinci kinetik modele benzer olarak  $k_{2,ad}$  değerlerinin artan derişim ile azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.43. 25°C'da Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri (pH=6.0,  $X_0=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm)

Çizelge 5.37. Kitosan-Kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç nikel(II) derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan  $q_{den}$  değerlerinin karşılaştırılması

		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
$C_0$ (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (1/dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	$R^2$	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	$R^2$
24,9	16,58	3,32	11,32	0,980	27,87	17,15	0,999
51,6	24,18	2,79	13,40	0,927	26,14	22,88	0,999
100,4	26,17	2,19	14,73	0,937	19,00	26,53	0,999
150,6	27,48	2,14	16,74	0,944	18,33	27,93	0,999
200,8	28,72	1,99	15,79	0,928	15,13	28,65	0,999

Çizelgeden görüleceği gibi, ikinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik  $q_{den}$  değerleri deneysel  $q_{den}$  değerlerine, birinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik  $q_{den}$  değerlerinden daha yakındır. Birinci derece kinetik model için çalışılan tüm derişim değerlerinde korelasyon katsayıları ikinci derece kinetik modele göre daha düşük bulunmuştur.

### **5.5. İki Bileşenli Kesikli Sistem Kitosan-Kil Kompozit Çalışmaları**

Atıksularda tek bileşenden ziyade iki veya daha fazla bileşen birarada bulunmaktadır. Çok bileşenli sistemlerde adsorpsiyon tekli sistemlerde olduğundan daha karmaşıktır. İki bileşenli sistem adsorpsiyonunda bileşenlerin birbirlerinin adsorpsiyonunu artırıcı ya da azaltıcı yönde etkileşimleri ya da hiç etkileşmemeleri söz konusu olabilir. Tez çalışmasının bu kısmında kadmiyum(II) ve nikel(II) ikili karışımlarının kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda bileşenlerin birbirlerinin adsorpsiyonuna etkilerini gözleyebilmek amacıyla, bileşenlerden birinin derişimi sabit tutulup, diğerinin derişimi arttırılarak elde edilen çeşitli karışımlarda her bir bileşenin adsorpsiyonu kapasite ve giderim açısından incelenmiştir.

#### **5.5.1. Sabit Kadmiyum(II) Derişimlerinde Başlangıç Nikel(II) Derişiminin Nikel(II) ve Kadmiyum(II) Adsorpsiyonlarına Etkisi**

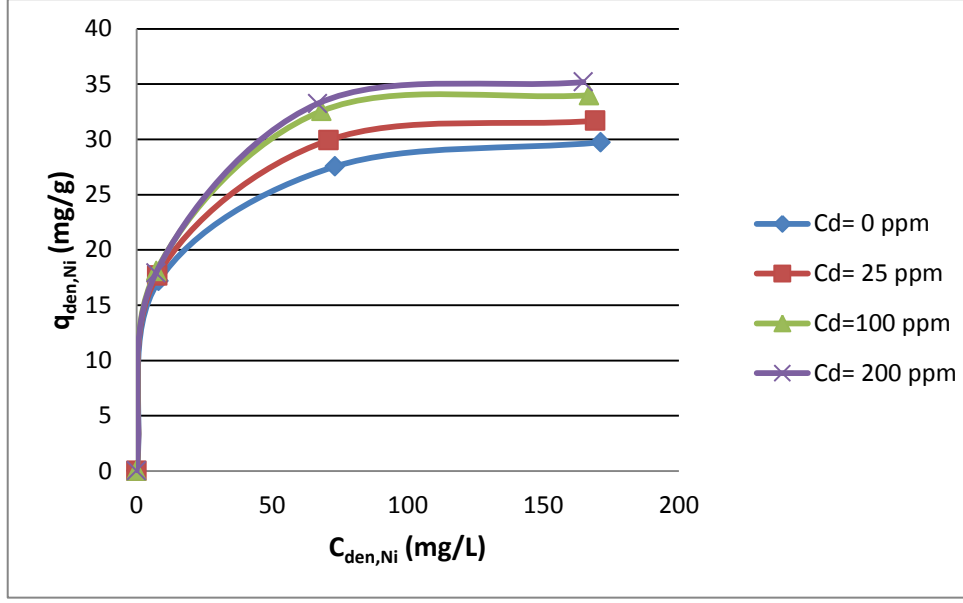
Bu kısımdaki çalışmalarda her deney seti için başlangıç kadmiyum(II) derişimi 25, 100 ve 200 mg/l değerlerinde sabit tutulurken, başlangıç nikel(II) derişimi 25-200 mg/l aralığında değiştirilmiş ve elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) ve kadmiyum(II) miktarları, toplam adsorplanan nikel(II) + kadmiyum(II) miktarları, her bir bileşen için % giderim ve % toplam nikel(II) + kadmiyum(II) giderim değerleri Çizelge 5.38.'de verilmiştir. Çizelgeden çalışılan her bir sabit kadmiyum(II) derişiminde nikel(II) derişimi arttıkça dengede adsorplanan nikel(II) miktarının arttığı, % giderim değerlerinin ise azaldığı, karışımdaki kadmiyum(II) derişimindeki artışın ise nikel (II) adsorpsiyonunu arttırdığı gözlenmiştir. Örneğin adsorpsiyon ortamında kadmiyum(II) miktarı olmadığı durumda 100 mg/L başlangıç nikel(II) derişimi için dengede adsorplanan miktar 27,54 mg/g ve % nikel(II) giderimi % 27,3 iken; aynı metal derişiminde, ortamdaki kadmiyum(II) derişimi 200 mg/L'ye çıkarıldığında dengede adsorplanan nikel(II) miktarı 33,93 mg/g ve % nikel(II) giderim değeri % 33,6 olarak saptanmıştır. Bu durumda ortamdaki 200 mg/L kadmiyum(II) derişimi, 100 mg/L nikel(II) adsorpsiyon giderimini % 27,3'den % 33,6 değerine arttırmıştır.

Çizelge 5.38. Sabit kadmiyum(II) derişimlerinde başlangıç nikel(II) derişiminin değiştirilmesiyle elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II), kadmiyum(II) ve toplam adsorplanan nikel(II)+ kadmiyum(II) miktarları ve % nikel(II), % kadmiyum(II) ve % toplam nikel(II)+ kadmiyum(II) giderimleri (pH=6.0, T=25°C, X<sub>0</sub>=1 g/l, K.H.= 100 rpm)

C <sub>0Ni</sub> (mg/L)	C <sub>0Cd</sub> (mg/L)	q <sub>den Ni</sub> (mg/g)	% Ni(II) Giderim	q <sub>den Cd</sub> (mg/g)	% Cd(II) Giderim	q <sub>den,top</sub> (mg/g)	% Top Giderim
25,3	0	17,18	67,9	0	0	17,18	67,9
100,7	0	27,54	27,3	0	0	27,54	27,3
200,9	0	29,73	14,8	0	0	29,73	14,8
25,3	25,8	17,67	69,8	16,66	64,5	34,33	67,1
100,7	25,8	29,92	29,7	16,13	62,5	46,05	36,4
200,9	25,8	31,68	15,7	15,94	61,7	47,62	21,0
25,3	101,2	18,08	71,4	26,64	26,3	44,72	35,3
100,7	101,2	32,55	32,3	23,64	23,3	56,19	27,8
200,9	101,2	33,99	16,9	22,77	22,7	56,76	18,7
25,3	201,3	18,20	71,9	27,18	27,1	45,38	20,0
100,7	201,3	33,93	33,6	24,83	24,8	58,76	19,4
200,9	201,3	36,08	17,9	22,11	22,1	58,19	14,4

### 5.5.2. Sabit Kadmiyum(II) Derişimlerinde Nikel(II) İzotermelerinin Elde Edilmesi

Farklı düzeylerdeki sabit kadmiyum(II) derişimlerinde, başlangıç nikel(II) derişiminin değiştirilmesiyle elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarı (q<sub>den</sub>)'na karşı dengede adsorplanmadan kalan nikel(II) derişimleri (C<sub>den</sub>) grafiğe geçirilerek, Şekil 5.44.'de verilen doğrusallaştırılmamış adsorpsiyon izotermeleri elde edilmiştir. Şekilden de adsorpsiyon ortamındaki kadmiyum(II) derişimindeki artışın dengede adsorplanan nikel(II) miktarını olumlu olarak etkilediği görülmektedir.



Şekil 5.44. Nikel(II)+Kadmiyum(II) ikili karışımlarının kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda, farklı sabit kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen nikel(II) adsorpsiyon izotermi (pH=6.0, T=25°C, X<sub>0</sub>=1 g/l, K.H.= 100 rpm)

### 5.5.3. Sabit Nikel(II) Derişimlerinde Başlangıç Kadmiyum(II) Derişiminin Kadmiyum(II) ve Nikel(II) Adsorpsiyonlarına Etkisi

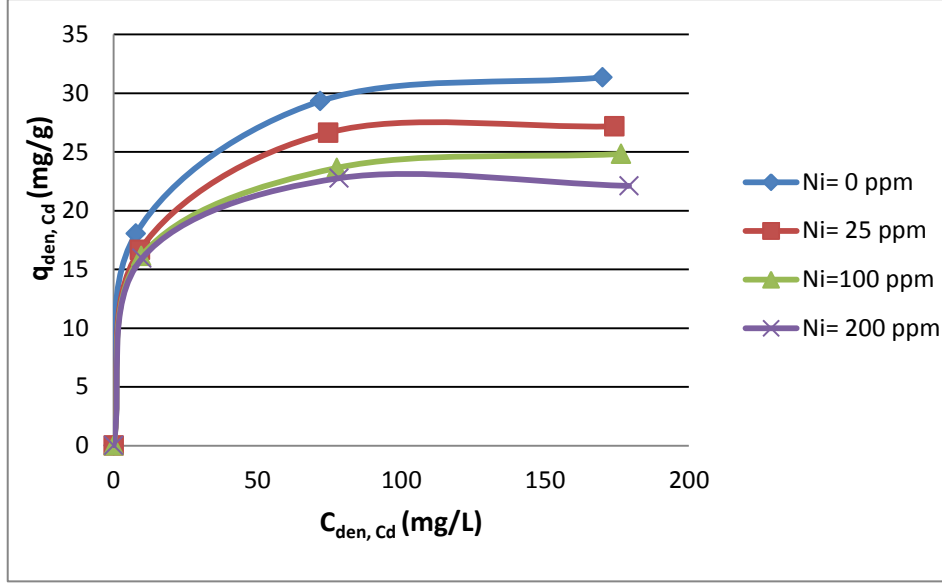
Çalışmanın bu kısmında her deney seti için başlangıç nikel(II) derişimi 25, 100 ve 200 mg/L değerlerinde sabit tutulurken, başlangıç kadmiyum(II) derişimi 25-200 mg/L aralığında değiştirilmiş ve elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) ve nikel(II) miktarları, toplam adsorplanan kadmiyum(II) + nikel(II) miktarları, her bir bileşen için % giderim ve % toplam kadmiyum(II) + nikel(II) giderim değerleri Çizelge 5.39.'da verilmiştir. Çizelgeden çalışılan her bir sabit nikel(II) derişiminde kadmiyum(II) derişimi arttıka dengede adsorplanan kadmiyum(II) miktarının arttığı, % giderim değerlerinin ise azaldığı, karışımdaki nikel(II) derişimindeki artışım ise kadmiyum (II) adsorpsiyonunu azalttığı gözlenmiştir. Örneğin adsorpsiyon ortamında nikel(II) olmadığı durumda 100 mg/L başlangıç kadmiyum(II) derişimi için dengede adsorplanan miktar 29,33 mg/g ve % kadmiyum(II) giderimi % 28,9 iken; aynı metal derişiminde, ortamdaki nikel(II) derişimi 200 mg/L'ye çıkarıldığında dengede adsorplanan kadmiyum(II) miktarı 22,77 mg/g ve % kadmiyum(II) giderim değeri % 22,5 olarak saptanmıştır. Bu durumda 100 mg/L kadmiyum(II) adsorpsiyon giderimi % 28,9'dan % 22,5 değerine düşmüştür. Sonuç olarak kadmiyum(II) nikel(II)'nin adsorpsiyonunu arttırırken nikel(II) kadmiyum(II)'nin adsorpsiyonunu azaltmıştır.

Çizelge 5.39. Sabit nikel(II) derişimlerinde başlangıç kadmiyum(II) derişiminin değiştirilmesiyle elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II), nikel(II) ve toplam adsorplanan kadmiyum(II)+ nikel(II) miktarları ve % kadmiyum(II), % nikel(II) ve % toplam kadmiyum(II)+ nikel(II) giderimleri (pH=6.0, T=25°C, X<sub>0</sub>=1 g/l, K.H.= 100 rpm)

C <sub>0Cd</sub> (mg/L)	C <sub>0Ni</sub> (mg/L)	q <sub>den Cd</sub> (mg/g)	% Cd(II) Giderim	q <sub>den Ni</sub> (mg/g)	% Ni(II) Giderim	q <sub>den,top</sub> (mg/g)	% Top Giderim
25,8	0	18,04	69,9	0	0	18,04	69,9
101,2	0	29,33	28,9	0	0	29,33	28,9
201,3	0	31,34	15,5	0	0	31,34	15,5
25,8	25,3	16,66	64,5	17,67	69,8	34,33	67,1
101,2	25,3	26,64	26,3	18,08	71,4	44,72	35,3
201,3	25,3	27,18	13,5	18,20	71,9	45,38	20,0
25,8	100,7	16,13	62,5	29,92	29,7	46,05	36,4
101,2	100,7	23,64	23,3	32,55	32,3	56,19	27,8
201,3	100,7	24,83	12,3	33,93	33,6	58,76	19,4
25,8	200,9	15,94	61,7	31,68	15,7	47,62	21,0
101,2	200,9	22,77	22,5	33,99	16,9	56,76	18,7
201,3	200,9	22,11	10,9	36,08	17,9	58,19	14,4

#### 5.5.4. Sabit Nikel(II) Derişimlerinde Kadmiyum(II) İzotermelerinin Elde Edilmesi

Farklı düzeylerdeki sabit nikel(II) derişimlerinde, başlangıç kadmiyum(II) derişiminin değiştirilmesiyle elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarı (q<sub>den</sub>)'na karşı dengede adsorplanmadan kalan kadmiyum(II) derişimleri (C<sub>den</sub>) grafiğe geçirilerek, Şekil 5.45.'de verilen doğrusallaştırılmamış adsorpsiyon izotermeleri elde edilmiştir. Şekilden adsorpsiyon ortamındaki nikel(II) derişimindeki artışın dengede adsorplanan kadmiyum(II) miktarını azalttığı görülmektedir.



Şekil 5.45. Kadmiyum(II)+Nikel(II) ikili karışımlarının kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda, farklı sabit nikel(II) derişimlerinde elde edilen kadmiyum(II) adsorpsiyon izotermi (pH=6.0, T=25°C,  $X_0=1$  g/l, K.H.= 100 rpm)

#### 5.5.5. Kadmiyum(II)-Nikel(II) İkili Karışım Adsorpsiyonlarının Modellenmesi ve Model Sabitlerinin Bulunması

Kadmiyum(II)-Nikel(II) ikili karışımlarının Kitosan-Kil kompozitine adsorpsiyonunda, karışım içindeki bileşenlerden kadmiyum(II) diğerinin adsorpsiyonunu artırıcı yönde (sinerjistik) etkilerken nikel(II) kadmiyum(II)'nin adsorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) etkilemiştir. Bu durumda kadmiyum(II)+nikel(II) ikili karışımlarının denge modellenmesi nikel(II) için sinerjistik etkileşimler için türetilmiş Langmuir modelinden (Eşitlik 3.12) kadmiyum(II) için antagonistik etkileşimler için türetilmiş Langmuir modelinden (Eşitlik 3.15) nonlinear regresyon yöntemiyle denge sabitleri bulunarak yapılmıştır. Bulunan Langmuir sabitleri ve deneysel ve teorik veriler arasındaki ortalama % hata değerleri Çizelge 5.40.'da sunulmuştur.

Çizelge 5.40. Eşitlik 3.12 ve 3.15 kullanılarak Kadmiyum(II)+Nikel(II) ikili karışımlarının kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş sinerjistik ve antagonistik Langmuir adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri

Sinerjistik Langmuir		Antagonistik Langmuir	
Nikel(II)	Kadmiyum (II)	Kadmiyum (II)	Nikel(II)
$K_1 : 0,915$	$K_2 : 0,08$	$\eta_1 : 0,581$	$\eta_2 : 1,077$
%Hata: 9,35		%Hata: 21,96	

### 5.6. Kitosan-Kil Kompozit Adsorbentine Adsorplanan Kadmiyum(II) ve Nikel(II) İyonlarının Desorpsiyon Çalışmaları

Kesikli sistemde kitosan-kil kompozitine adsorplanan kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının desorpsiyon çalışmalarında, her bir metal iyonu için 100 mg/L başlangıç derişimli adsorpsiyonun arkasından adsorbent kütlesi filtreden geçirilerek 50 ml 0,1 M HNO<sub>3</sub> içeren erlene konmuş ve 100 rpm karıştırma hızında 120 dak süre ile desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Çözeltiye geçen kadmiyum(II) ve nikel(II) miktarları analiz edilerek % desorpsiyon oranları bulunmuştur. Kitosan-kil kompozit adsorbentinin tekrar kullanılabilirliğini göstermek amacı ile kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü aynı adsorbent kullanılarak üç defa tekrarlanmıştır. Elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon verileri Çizelge 5.41’de verilmiştir. Çizelgeden her iki metal iyonu için de adsorbentin oldukça yüksek % desorpsiyon oranına sahip olduğu, ancak adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık yarıya indiği gözlenmektedir.

Çizelge 5.41. Kesikli sistemde kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının kitosan-kil kompozitine adsorpsiyon-desorpsiyonunda elde edilen denge kapasite değerleri ve % desorpsiyon oranları ( $C_o=100$  mg/L,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $X_o=1.0$  g/L, K.H.= 100 rpm)

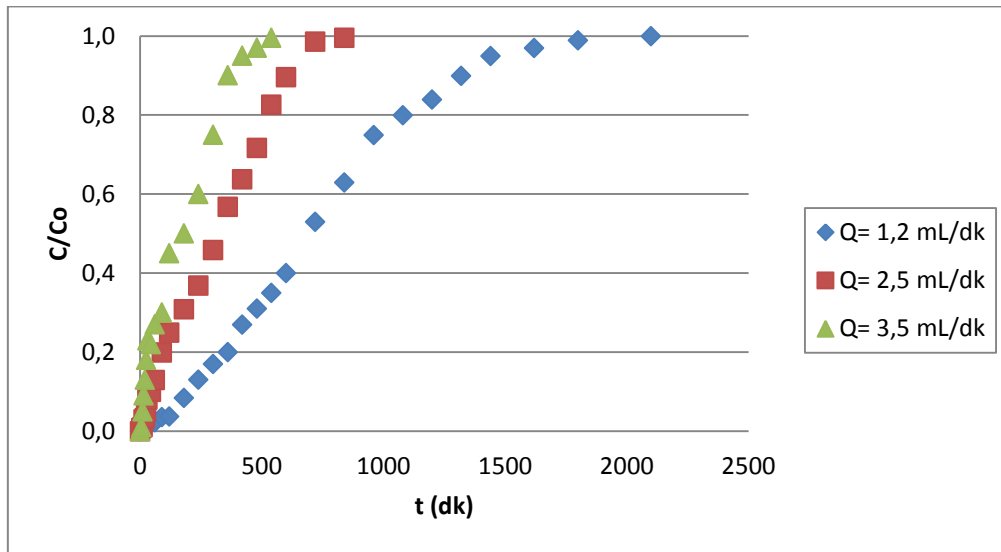
Adsorpsiyon-Desorpsiyon döngüsü	Kadmiyum(II)		Nikel(II)	
	$q_{den}$ (mg/g)	% Desorpsiyon	$q_{den}$ (mg/g)	% Desorpsiyon
1	26,95	98,7	25,40	98,5
2	17,51	96,4	16,89	96,2
3	13,23	96,1	11,37	95,7

## 5.7. Tek Bileşenli Dolgulu Kolon Kitosan-Kil Kompozit Adsorbent Çalışmaları

### 5.7.1. Kadmiyum(II) Adsorpsiyonu

#### 5.7.1.1. Akış Hızının Etkisi

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kitosan-kil kompozit kullanılarak yapılan kadmiyum(II) adsorpsiyon çalışmalarında, akış hızının toplam adsorplanan kadmiyum(II) miktarı, denge değerleri ve kolon performansı üzerine etkisi pH 6.0'da, 100 mg/L besleme başlangıç kadmiyum(II) derişiminde ve akış hızı 1.2-2.5-3.5 mL/dk aralıklarında değiştirilerek incelenmiştir. Farklı akış hızlarında elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.46.'de verilmiştir. Şekilden akış hızının artmasıyla kırılma eğrilerinin dikleştiği ve kırılma zamanının azaldığı gözlenmektedir. Çizelge 5.42.'de ise her bir akış hızı için bulunan toplam adsorplanan kadmiyum(II) ( $q_{top}$ ), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarı ( $q_{den}$ ) ve % kolon verimi değerleri sunulmuştur. Çizelgeden, akış hızının artmasıyla toplam adsorplanan kadmiyum(II) miktarının ve kolon performansının azaldığı gözlenmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda en yüksek kapasite ve kolon performansının gözlendiği 1.2 mL/dk optimum akış hızı olarak seçilmiş ve diğer tüm çalışmalar bu akış hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.46. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen kırılma eğrileri (T=25°C, pH=6.0,  $d_p=500 \mu\text{m}$ , W= 5.0 g)



Çizelge 5.42. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan kadmiyum(II) miktarları ve % performans değerleri

Q (mL/dk)	q <sub>top</sub> (mg)	q <sub>den</sub> (mg/g)	% P
1,2	103,58	20,71	41,1
2,5	81,81	16,36	38,8
3,5	64,99	12,99	34,4

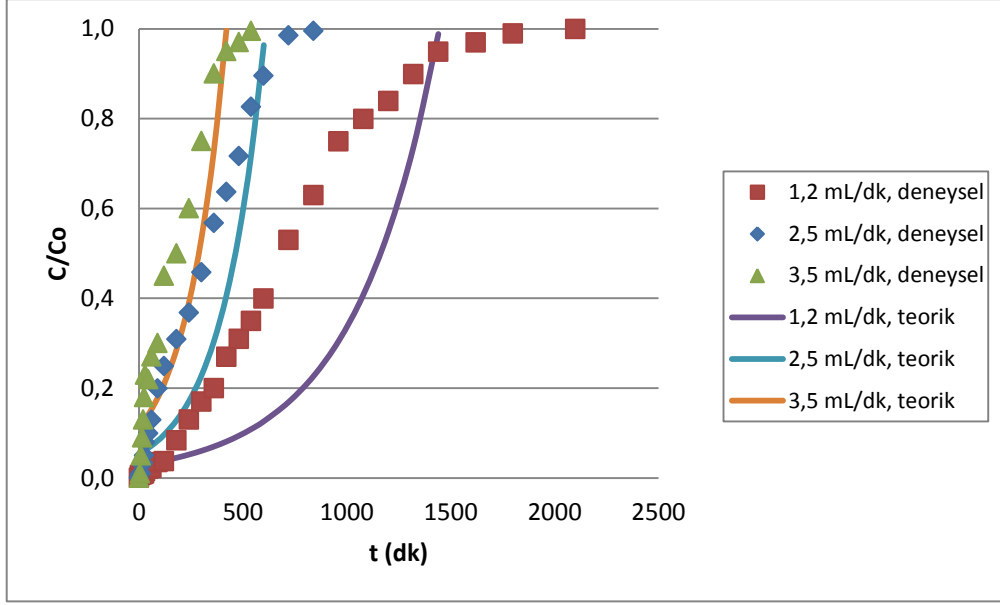
### 5.7.1.2. Farklı Akış Hızlarında Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi ve Kolon Kinetik Sabitlerinin Saptanması

#### Adams-Bohart ve Wolborska Modelleri

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kompozit adsorbente kadmiyum(II) adsorpsiyonunda 100 mg/L besleme kadmiyum(II) derişiminde, Adams-Bohart ve Wolborska modellerinin doğrusal şekilleri uygulanarak farklı akış hızlarında elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.43.'de verilmiştir. Adams-Bohart modelinden bulunan  $k_{AB}$  değerleri ile Wolborska modelinden bulunan  $\beta_a/N_o$  değerlerinin birbirine eşit olması Wolborska modelinin Adams-Bohart modeline indirgenmiş olduğunu göstermektedir. Her iki modelden de akış hızının artmasıyla  $k_{AB}$  ve  $\beta_a$  değerlerinin arttığı,  $N_o$  değerlerinin ise azaldığı görülmektedir. Bulunan kinetik sabitler yardımıyla hesaplanan  $C/C_o$  değerleri  $t'$ 'ye karşı grafiğe alınarak çizilen teorik kırılma eğrileri deneysel kırılma eğri verileri ile Şekil 5.47.'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.43. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda Adams-Bohart ve Wolborska modellerinden farklı akış hızlarında elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları.

C <sub>o</sub> (mg/L)	Q (mL/dk)	Adams Bohart Modeli			Wolborska Modeli		
		k <sub>AB</sub> *10 <sup>5</sup> (L/mg.dk)	N <sub>o</sub> (mg/L)	R <sup>2</sup>	β <sub>a</sub> (1/dk)	N <sub>o</sub> (mg/L)	β <sub>a</sub> / N <sub>o</sub> . 10 <sup>5</sup> (L/mg.dk)
100,1	1.2	2,45	7556	0,720	0,185	7556	2,45
100,5	2.5	4,78	6648	0,680	0,318	6648	4,78
100,0	3.5	5,20	6409	0,610	0,333	6409	5,20



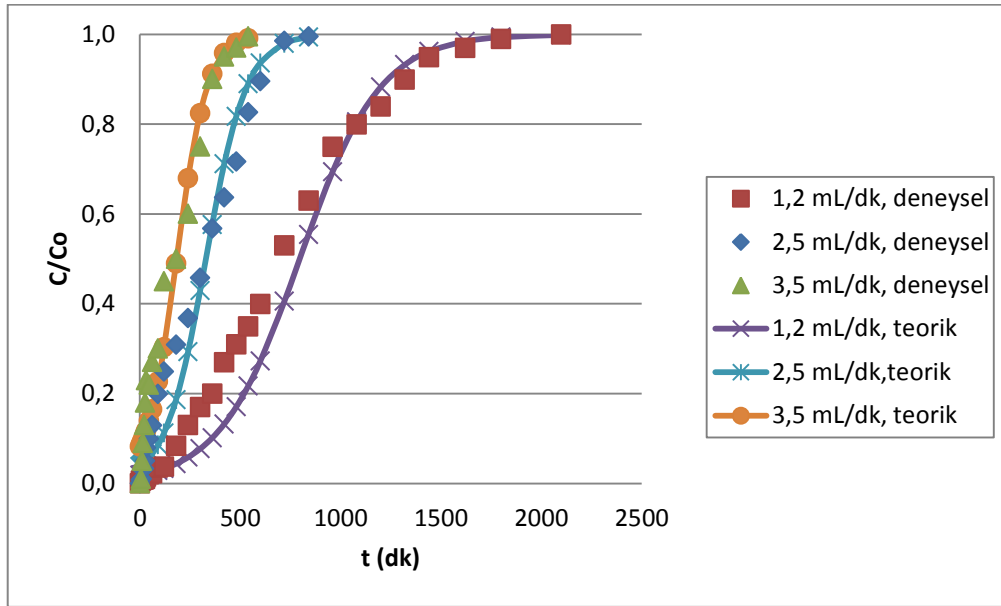
Şekil 5.47. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, 100 mg/L besleme derişiminde farklı akış hızlarında Adams-Bohart (veya Wolborska) modeline göre elde edilen kırılma eğrilerinin deneysel verilerle karşılaştırılması (T=25°C, pH=6.0,  $d_p=500 \mu\text{m}$ , W=5.0 g).

### Thomas Modeli

Thomas modelinin doğrusal şekli kullanılarak 100 mg/L kadmiyum(II) besleme derişiminde farklı akış hızlarında  $\ln(C_0/C-1)$ 'e karşı t doğrularından elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.44.'te verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi akış hızının artmasıyla  $k_{TH}$  değerleri artmakta,  $q_0$  değerleri azalmaktadır. Yüksek korelasyon katsayıları ve  $q_0$  değerlerinin deneysel  $q_{den}$  değerlerine yakın çıkması, bu modelin kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunu iyi tanımladığını göstermektedir. Bulunan kinetik sabitler kullanılarak elde edilen  $C/C_0$  değerleri t'ye karşı grafiğe geçirilerek teorik kırılma eğrileri elde edilmiş ve Şekil 5.48.'de deneysel kırılma eğri verileri ile birlikte verilmiştir. Modelin deneysel verileri iyi tanımladığı bu eğrilerden de görülmektedir.

Çizelge 5.44. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda Thomas modelinden farklı akış hızlarında elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları

$C_o$ (mg/L)	Q (mL/dk)	$k_{TH} * 10^5$ (mL/mg.dk)	$q_o$ (mg/g)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$R^2$
100,1	1,2	5,00	19,13	20,72	0,959
100,5	2,5	9,85	16,53	16,36	0,929
100,0	3,5	13,20	12,81	13,00	0,913



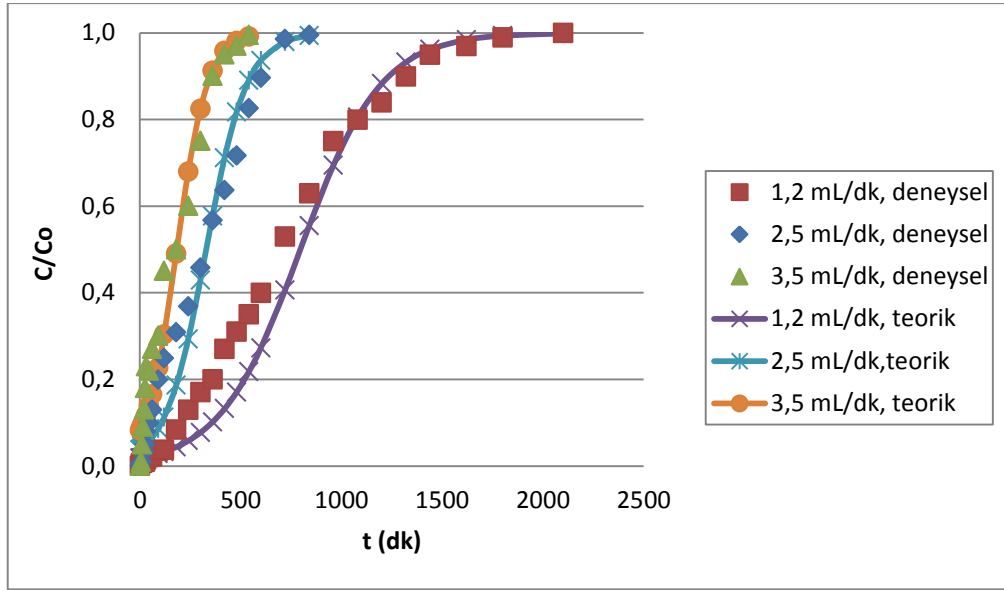
Şekil 5.48. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, 100 mg/L besleme derişiminde farklı akış hızlarında Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması (T=25°C, pH=6.0,  $d_p=500 \mu m$ , W=5.0 g).

### Yoon-Nelson Modeli

Yoon-Nelson modelinin doğrusal şekli 100 mg/L kadmiyum(II) besleme derişimi ve farklı akış hızlarında uygulandığında elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.45.'de verilmiştir. Çizelgeden akış hızı arttıkça  $k_{YN}$  değerlerinin arttığı,  $\tau_{teo}$  değerlerinin ise azaldığı ve deneysel olarak elde edilen  $\tau_{den}$  değerleri ile teorik  $\tau_{teo}$  değerlerinin birbirine yakın çıktığı görülmektedir. Bulunan kinetik sabitler yardımıyla hesaplanan  $C/C_o$  değerleri t'ye karşı grafiğe alınarak teorik kırılma eğrileri elde edilmiş ve Şekil 5.49.'da deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Şekilden deneysel verilerin teorik kırılma eğrilerine iyi uyum gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 5.45. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda Yoon-Nelson modelinden farklı akış hızlarında elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları

$C_o$ (mg/L)	Q (mL/dk)	$k_{YN}$ (L/dk)	$\tau_{teo}$ (dk)	$\tau_{deneysel}$ (dk)	$R^2$
100,1	1,2	0,0050	796	720	0,959
100,5	2,5	0,0099	329	355	0,929
100,0	3,5	0,0132	183	190	0,913



Şekil 5.49. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, 100 mg/L besleme derişiminde farklı akış hızlarında Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması (T=25°C, pH=6.0,  $d_p=500 \mu\text{m}$ , W=5.0 g).

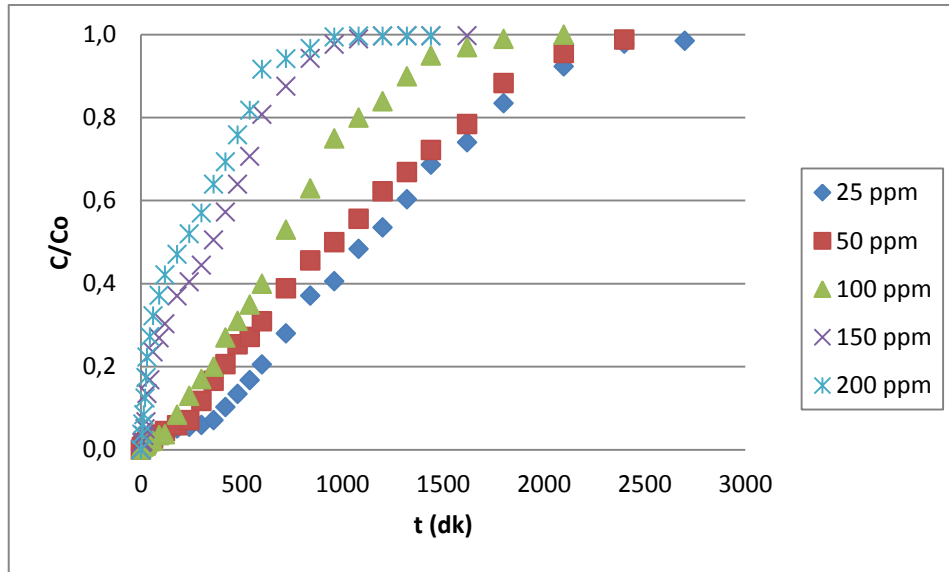
### 5.7.1.3. Besleme Kadmiyum(II) Derişiminin Etkisi

Sürekli sistemde çalışan dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, besleme derişiminin adsorpsiyon kapasitesi ve kolon performansı üzerine etkisi 1.2 mL/dk akış hızında, pH 6.0'da ve 25-200 mg/L arasında değişen farklı besleme kadmiyum(II) derişimlerinde incelenmiş ve elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.50.'de sunulmuştur. Şekilden besleme derişiminin artışına bağlı olarak kırılma eğrilerinin dikleştiiği ve kırılma zamanına daha kısa sürede ulaşıldığı gözlenmektedir. Çalışılan her bir besleme derişiminde elde edilen toplam ve dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) miktarları ve % kolon performansı değerleri Çizelge 5.46.'de

verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, besleme derişiminin artmasıyla dengede adsorplanan kadmiyum(II) miktarının arttığı, kolon performansının ise azaldığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.46. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, pH 6.0'da farklı besleme derişimlerinde elde edilen toplam ve dengede adsorplanan kadmiyum(II) miktarları, dengede adsorplanmadan kalan kadmiyum(II) derişim değerleri, kolona gönderilen toplam kadmiyum(II) miktarları ve kolon performans değerleri.

$C_o$ (mg/L)	$q_{top}$ (mg)	$q_{den,dk}$ (mg/g)	$C_{den,dk}$ (mg/L)	$M_{top}$ (mg)	%P
25,4	39,34	7,87	13,3	82,3	47,8
49,3	64,47	12,89	26,9	142,0	45,4
100,1	103,59	20,72	59,0	252,3	41,1
148,6	108,65	21,73	92,7	288,9	37,6
201,9	116,04	23,21	134,7	348,9	33,3



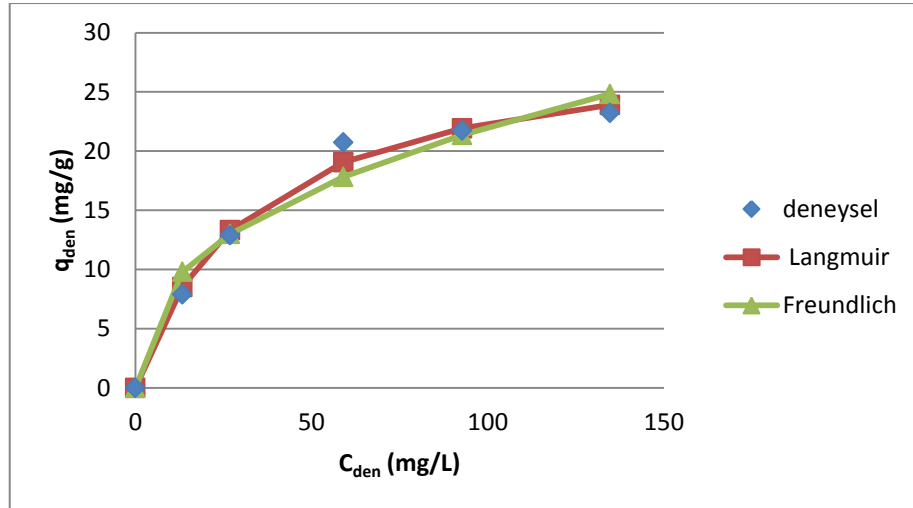
Şekil 5.50. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri (  $T=25^{\circ}C$ ,  $Q=1.2$  mL/dk,  $pH=6.0$ ,  $d_p=500$   $\mu m$ ,  $W=5.0$  g)

#### 5.7.1.4. Farklı Besleme Kadmiyum(II) Derişimlerinde Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi ve İzoterm sabitlerinin Bulunması

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kadmiyum(II) iyonlarının kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda denge modellemesi, pH 6.0'da elde edilen deneysel  $q_{den}$  ve  $C_{den}$  değerleri kullanılarak lineerleştirilmemiş regresyon yöntemiyle yapılmış ve adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich, modellerinden hangisine en iyi uyduğu araştırılarak model sabitleri bulunmuştur. Bulunan model sabitleri Çizelge 5.47.'da sunulmuştur. Model sabitlerinden yararlanarak hesaplanan  $q_{den}$  değerleri yardımıyla her bir model için elde edilen izoterm deneyel noktalarla aynı grafik üzerinde Şekil 5.51.'de gösterilmiştir. Dolgulu kolondaki dengenin Langmuir modeline daha iyi uyduğu görülmektedir. Langmuir modeline göre maksimum kolon kapasitesi pH 6.0'da 29,78 mg/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.47. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, pH= 6.0'da elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri

Langmuir Modeli			Freundlich Modeli		
$Q^0$ (mg/g)	b (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (mg/g (L/mg) <sup>1/n</sup> )	n	$R^2$
29,78	0,03	0,991	3,46	2,49	0,965



Şekil 5.51. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ve deneysel noktaların karşılaştırılması (  $T=25^{\circ}C$ ,  $Q=1.2$  mL/dk,  $pH=6.0$ ,  $d_p=500$   $\mu m$ ,  $W=5.0$  g)

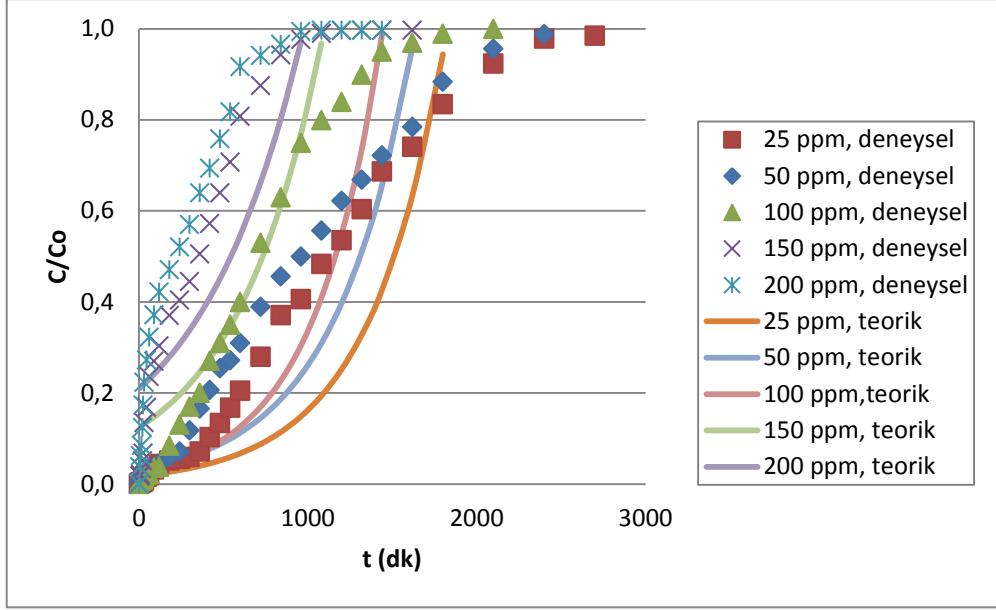
### 5.7.1.5. Farklı Besleme Kadmiyum(II) Derişimlerinde Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi ve Kolon Kinetik Sabitlerinin Bulunması

#### Adams-Bohart ve Wolborska Modelleri

1.2 mL/dk akış hızında ve farklı besleme kadmiyum(II) derişimlerinde, elde edilen deneysel verilere, Adams-Bohart ve Wolborska modellerinin doğrusal şekilleri uygulanarak farklı besleme kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.48.'de sunulmuştur. Çizelgeden görüldüğü gibi Adams-Bohart modelinden bulunan  $k_{AB}$  değerlerinin Wolborska modelinden bulunan  $\beta_a/N_o$  değerleri ile aynı olduğu görülmektedir. Bu durumda ise Wolborska modeli Adams-Bohart modeline indirgenir. Her iki model için  $N_o$  değerleri artan derişimle artmakta,  $k_{AB}$  ve  $\beta_a/N_o$  değerleri ise azalmaktadır. Besleme derişiminin artmasıyla azalan korelasyon katsayılarından Adams-Bohart (veya Wolborska) modelinin adsorpsiyon sistemini düşük derişimlerde iyi tanımladığı gözlenmiştir. Bulunan kinetik sabitler yardımıyla hesaplanan  $C/C_o$  değerleri  $t$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek teorik kırılma eğrileri elde edilmiş ve Şekil 5.52.'de deneysel kırılma eğrileri ile birlikte gösterilmiştir.

Çizelge 5.48. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Adams-Bohart ve Wolborska modellerinden elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları

$C_o$ (mg/L)	Adams Bohart Modeli			Wolborska Modeli		
	$k_{AB} * 10^5$ (L/mg.dk)	$N_o$ (mg/L)	$R^2$	$\beta_a$ (1/dk)	$N_o$ (mg/L)	$\beta_a / N_o. 10^5$ (L/mg.dk)
25,4	8,66	2423	0,712	0,210	2423	8,66
49,3	4,26	4223	0,736	0,180	4223	4,26
100,1	2,45	7556	0,720	0,185	7556	2,45
148,6	1,28	8517	0,656	0,109	8517	1,28
201,9	0,79	10307	0,615	0,082	10307	0,79



Şekil 5.52. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Adams-Bohart (veya Wolborska) modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması (  $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $Q=1.2 \text{ mL/dk}$ ,  $\text{pH}=6.0$ ,  $d_p=500 \mu\text{m}$ ,  $W=5.0 \text{ g}$ )

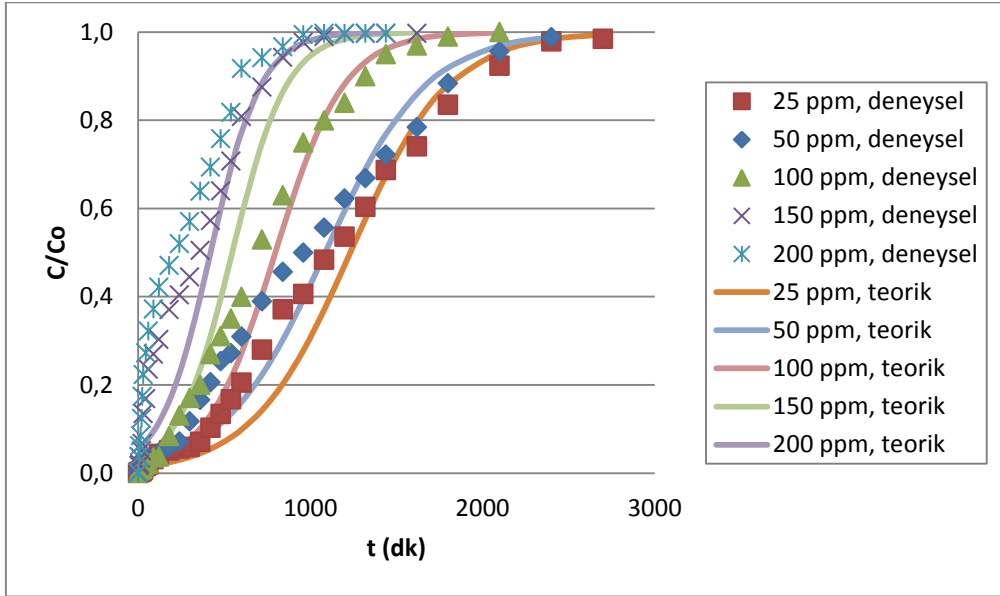
### Thomas Modeli

1.2 mL/dk akış hızında ve farklı besleme kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen deneysel verilere, Thomas modelinin doğrusal şekli uygulanarak bulunan kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.49.'de sunulmuştur. Çizelgeden derişim arttıkça artan derişimle  $k_{\text{TH}}$  değerlerinin azaldığı ve  $q_0$  değerlerinin arttığı görülmektedir. Thomas modelinin doğrusal şekli kullanılarak bulunan kinetik sabitler yardımıyla hesaplanan  $C/C_0$  değerleri  $t$ 'ye karşı grafiğe alınarak her bir derişim için elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel veriler Şekil 5.53.'de karşılaştırılmıştır. Şekilden deneysel verilerin teorik kırılma eğrilerine iyi uyum gösterdiği görülmektedir.



Çizelge 5.49. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Thomas modelinden elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları

$C_o$ (mg/L)	$k_{TH} * 10^5$ (mL/mg.dk)	$q_o$ (mg/g)	$q_{den,dk}$ (mg/g)	$R^2$
25,4	13,78	7,51	7,87	0,911
49,3	6,90	12,85	12,89	0,929
100,1	5,00	19,13	20,72	0,959
148,6	4,24	19,47	21,73	0,938
201,9	3,37	20,34	23,21	0,944



Şekil 5.53. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması ( $T=25^{\circ}C$ ,  $Q=1.2$  mL/dk,  $pH=6.0$ ,  $d_p=500$   $\mu m$ ,  $W=5.0$  g)

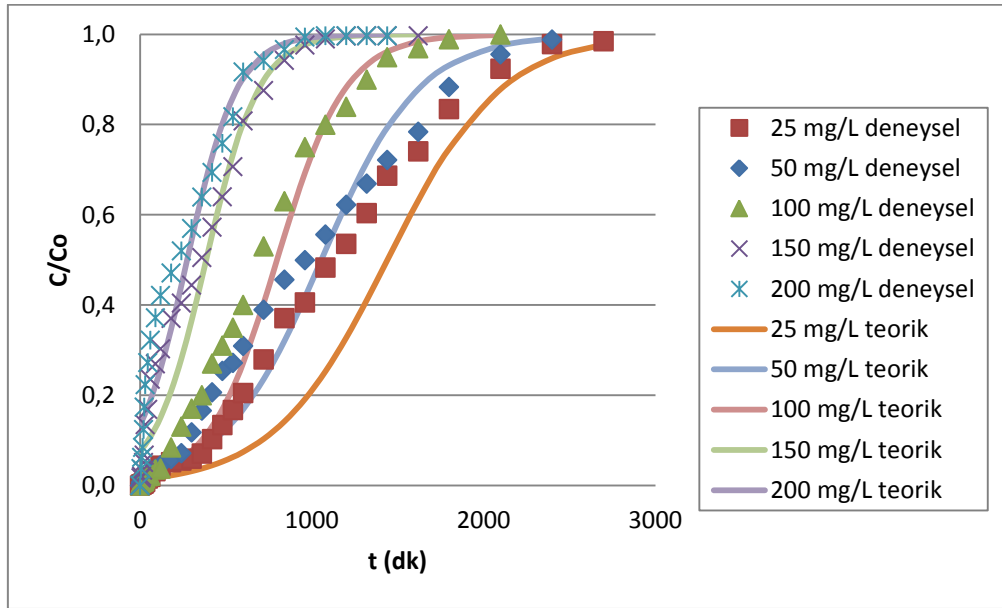
### Yoon-Nelson Modeli

1.2 mL akış hızında ve farklı kadmiyum(II) derişimlerinde elde edilen deneysel verilere Yoon-Nelson modelinin doğrusal şekli kullanılarak elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.50.'de verilmiştir. Çizelgeden derişim attıkça  $k_{YN}$  değerlerinin arttığı,  $\tau_{teo}$  değerlerinin ise azaldığı ve deneysel olarak elde edilen  $\tau_{den}$  değerleri ile teorik  $\tau_{teo}$  değerlerinin birbirine yakın çıktığı görülmektedir. Bulunan kinetik

sabitler yardımıyla hesaplanan  $C/C_0$  değerleri  $t$ 'ye karşı grafiğe alınarak teorik kırılma eğrileri elde edilmiş ve Şekil 5.54.'de deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.50. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Yoon-Nelson modelinden elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları

$C_0$ (mg/L)	$k_{YN}$ (L/dk)	$\tau_{teo}$ (dk)	$\tau_{deneysel}$ (dk)	$R^2$
25,4	0,0030	1439	1150	0,911
49,3	0,0035	1055	960	0,930
100,1	0,0050	796	720	0,959
148,6	0,0065	384	390	0,941
201,9	0,0068	273	220	0,944



Şekil 5.54. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması ( $T=25^{\circ}C$ ,  $Q=1.2$  mL/dk,  $pH=6.0$ ,  $d_p=500$   $\mu m$ ,  $W=5.0$  g)

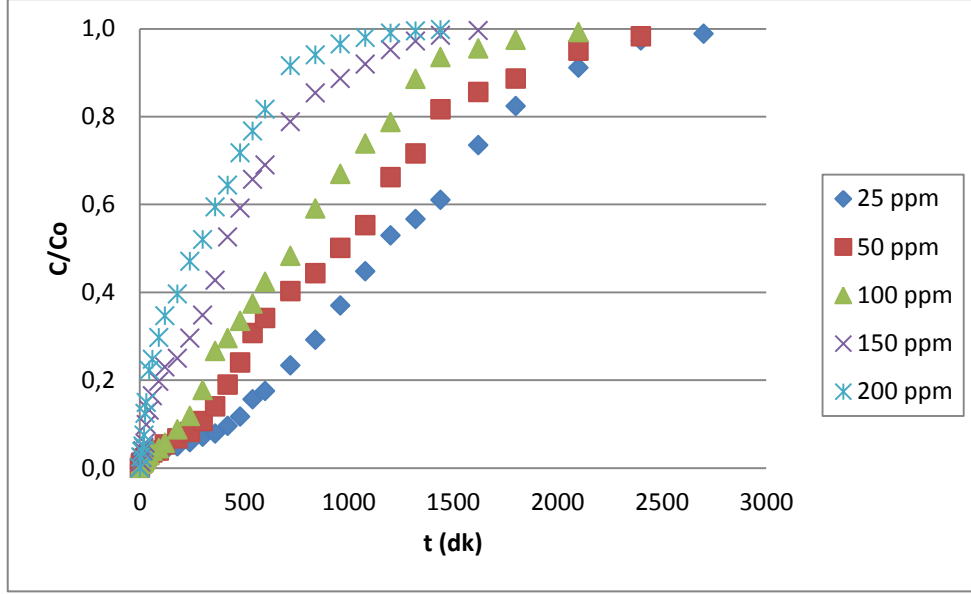
## 5.7.2. Nikel(II) Adsorpsiyonu

### 5.7.2.1. Besleme Nikel(II) Derişiminin Etkisi

Sürekli sistemde çalışan dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda, besleme derişiminin adsorpsiyon kapasitesi ve kolon performansı üzerine etkisi 1.2 mL/dk akış hızında, pH 6.0'da ve 25-200 mg/L arasında değişen farklı besleme nikel(II) derişimlerinde incelenmiş ve elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.55.'de sunulmuştur. Şekilden kadmiyum(II) adsorpsiyonuna benzer olarak besleme derişiminin artışına bağlı olarak kırılma eğrilerinin dikleştiği ve kırılma zamanına daha kısa sürede ulaşıldığı gözlenmektedir. Çalışılan her bir besleme derişiminde elde edilen toplam ve dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) miktarları ve % kolon performansı değerleri Çizelge 5.51.'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, besleme derişiminin artmasıyla dengede adsorplanan nikel(II) miktarının arttığı, kolon performansının ise azaldığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.51. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda, pH 6.0'da farklı besleme derişimlerinde elde edilen toplam ve dengede adsorplanan nikel(II) miktarları, dengede adsorplanmadan kalan nikel(II) derişim değerleri, kolona gönderilen toplam nikel(II) miktarları ve kolon performans değerleri.

$C_o$ (mg/L)	$q_{top}$ (mg)	$q_{den}$ (mg/g)	$C_{den}$ (mg/L)	$M_{top}$ (mg)	%P
25,7	37,10	7,42	14,2	83,3	44,6
50,9	60,53	12,11	29,8	146,6	41,3
101,6	97,56	19,51	62,9	256,0	38,1
152,3	105,60	21,12	98,0	296,1	35,7
202,1	111,00	22,20	137,8	349,2	31,8



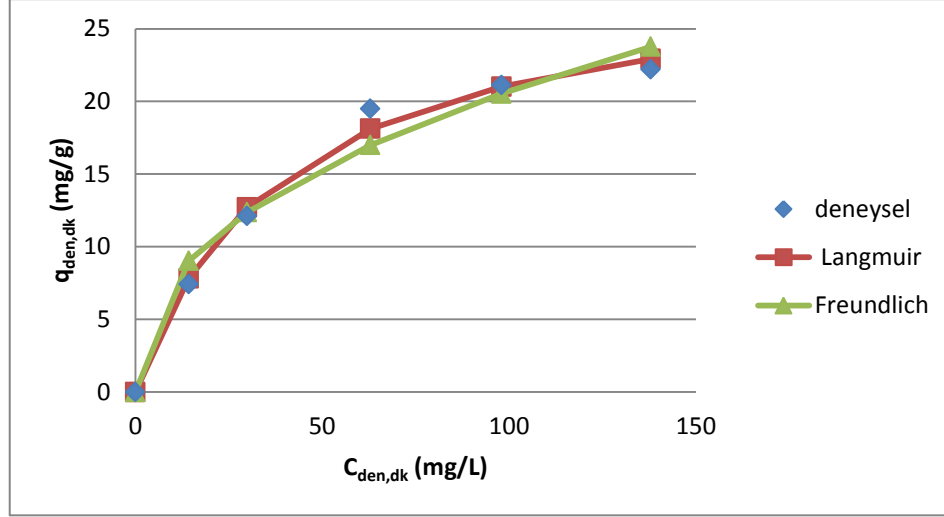
Şekil 5.55. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri (  $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $Q=1.2 \text{ mL/dk}$ ,  $\text{pH}=6.0$ ,  $d_p=500 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $W=5.0 \text{ g}$ )

### 5.7.2.2. Farklı Besleme Nikel (II) Derişimlerinde Adsorpsiyon İzotermelerinin Elde Edilmesi ve İzoterm sabitlerinin Bulunması

Nikel(II)'nin kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda denge modellemesi,  $\text{pH} 6.0$ 'da elde edilen deneysel  $q_{\text{den}}$  ve  $C_{\text{den}}$  değerleri kullanılarak lineerleştirilmemiş regresyon yöntemiyle yapılmış ve adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich, modellerinden hangisine en iyi uyduğu araştırılarak model sabitleri bulunmuştur. Bulunan model sabitleri Çizelge 5.52.'de sunulmuştur. Model sabitlerinden yararlanarak hesaplanan  $q_{\text{den}}$  değerleri yardımıyla her bir model için elde edilen izotermeler deneysel noktalarla aynı grafik üzerinde Şekil 5.56.'da gösterilmiştir. Dolgulu kolondaki dengenin de Langmuir modeline daha iyi uyduğu görülmektedir. Langmuir modeline göre maksimum kolon kapasitesi  $\text{pH} 6.0$ 'da  $29,48 \text{ mg/g}$  olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.52. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda,  $\text{pH}= 6.0$ ' da elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri

Langmuir			Freundlich		
$Q^{\circ}$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (mg/g (L/mg) <sup>1/n</sup> )	$n$	$R^2$
29,48	0,02	0,992	2,89	2,34	0,970



Şekil 5.56. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel (II) adsorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri ve deneysel noktaların karşılaştırılması ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $Q=1.2$  mL/dk,  $\text{pH}=6.0$ ,  $d_p=500$   $\mu\text{m}$ ,  $W=5.0$  g)

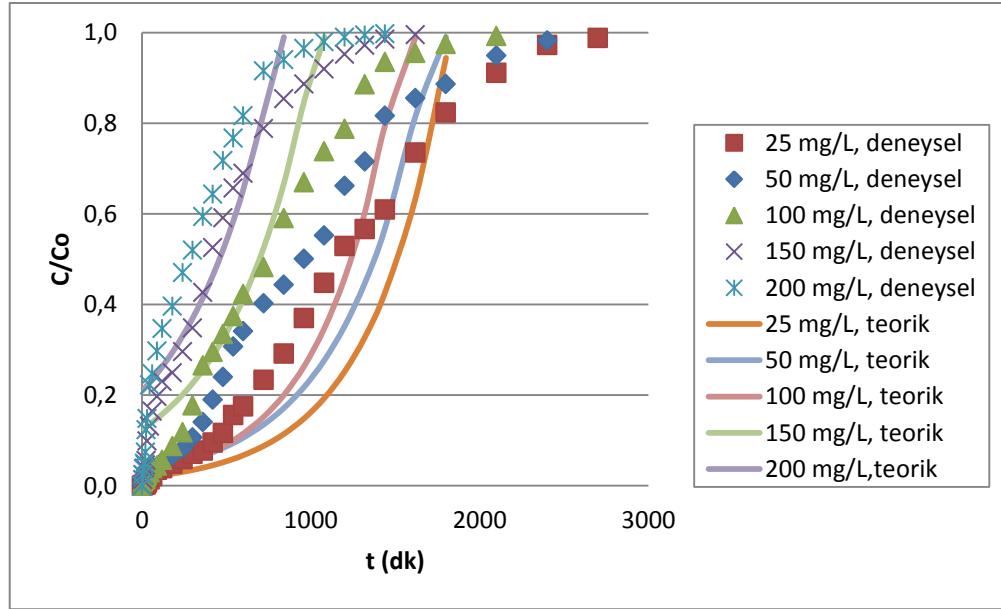
### 5.7.2.3. Farklı Besleme Nikel(II) Derişimlerinde Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi ve Kolon Kinetik Sabitlerinin Bulunması

#### Adams-Bohart ve Wolborska Modelleri

1.2 mL/dk akış hızında ve farklı besleme nikel(II) derişimlerinde, elde edilen deneysel verilere, Adams-Bohart ve Wolborska modellerinin doğrusal şekilleri uygulanarak farklı besleme nikel(II) derişimlerinde elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.53.'de sunulmuştur. Çizelgeden görüldüğü gibi Adams-Bohart modelinden bulunan  $k_{AB}$  değerlerinin Wolborska modelinden bulunan  $\beta_a/N_0$  değerleri ile aynı olduğu görülmektedir. Bu durumda ise Wolborska modeli Adams-Bohart modeline indirgenir. Her iki model içinde  $N_0$  değerleri artan derişimle artmakta,  $k_{AB}$  ve  $\beta_a/N_0$  değerleri ise azalmaktadır. Bulunan kinetik sabitler yardımıyla hesaplanan  $C/C_0$  değerleri  $t$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek teorik kırılma eğrileri elde edilmiş ve Şekil 5.57.'de deneysel kırılma eğrileri ile birlikte gösterilmiştir.

Çizelge 5.53. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Adams-Bohart ve Wolborska modellerinden elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları

$C_0$ (mg/L)	Adams Bohart Modeli			Wolborska Modeli		
	$k_{AB} \cdot 10^5$ (L/mg.dk)	$N_0$ (mg/L)	$R^2$	$\beta_a$ (1/dk)	$N_0$ (mg/L)	$\beta_a / N_0 \cdot 10^5$ (L/mg.dk)
25,7	8,56	2452	0,701	0,210	2452	8,56
50,9	3,93	4578	0,757	0,170	4339	3,93
101,6	2,26	8169	0,727	0,168	7422	2,26
152,3	1,31	8292	0,629	0,120	9108	1,31
202,1	0,94	8688	0,616	0,098	10406	0,94



Şekil 5.57. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Adams-Bohart (veya Wolborska) modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması (  $T=25^{\circ}C$ ,  $Q=1.2$  mL/dk,  $pH=6.0$ ,  $d_p=500$   $\mu m$ ,  $W=5.0$  g)

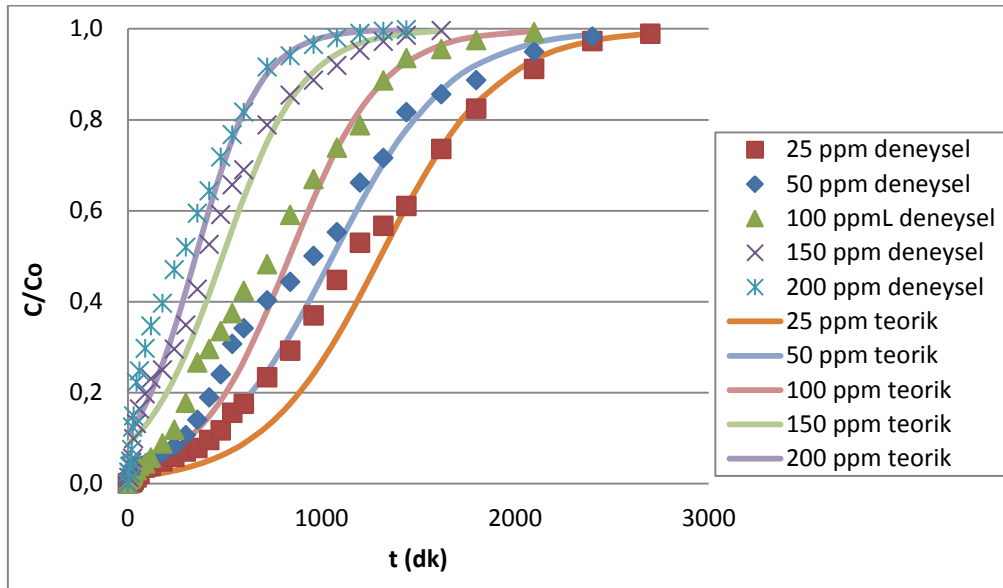
### Thomas Modeli

1.2 mL/dk akış hızında ve farklı besleme nikel(II) derişimlerinde elde edilen deneysel verilere, Thomas modelinin doğrusal şekli uygulanarak bulunan kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.54.'de sunulmuştur. Çizelgeden derişim arttıkça  $k_{TH}$  değerlerinin azaldığı ve  $q_0$  değerlerinin arttığı görülmektedir. Thomas modelinin doğrusal

şekli kullanılarak bulunan kinetik sabitler yardımıyla hesaplanan  $C/C_0$  değerleri  $t$ 'ye karşı grafiğe alınarak her bir derişim için elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel veriler Şekil 5.58.'de karşılaştırılmıştır. Şekilden deneysel verilerin teorik kırılma eğrilerine iyi uyum gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 5.54. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Thomas modelinden elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları

$C_0$ (mg/L)	$k_{TH} * 10^5$ (mL/mg.dk)	$q_0$ (mg/g)	$q_{den}$ (mg/g)	$R^2$
25,7	12,84	8,05	7,42	0,900
50,9	6,48	12,92	12,11	0,945
101,6	4,13	20,37	19,51	0,951
152,3	3,15	17,87	21,12	0,921
202,1	2,97	16,98	22,20	0,910



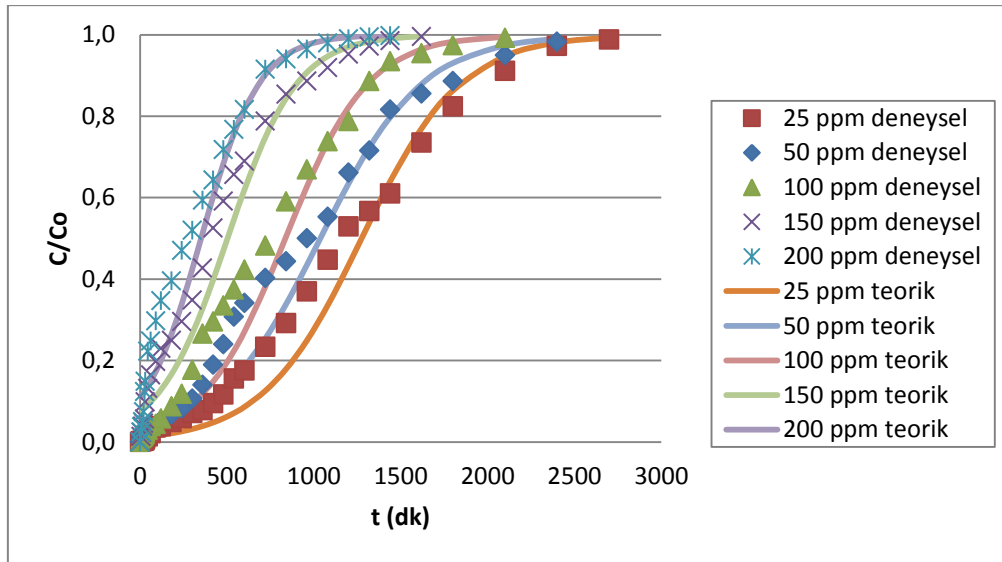
Şekil 5.58. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Thomas modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması (  $T=25^{\circ}C$ ,  $Q=1.2$  mL/dk,  $pH=6.0$ ,  $d_p=500$   $\mu m$ ,  $W=5.0$  g)

## Yoon-Nelson Modeli

1.2 mL akış hızında ve farklı nikel(II) derişimlerinde elde edilen deneysel verilere Yoon-Nelson modelinin doğrusal şekli kullanılarak elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.55.'de verilmiştir. Çizelgeden derişim attıkça  $k_{YN}$  değerlerinin arttığı,  $\tau_{teo}$  değerlerinin ise azaldığı ve deneysel olarak elde edilen  $\tau_{den}$  değerleri ile teorik  $\tau_{teo}$  değerlerinin birbirine yakın çıktığı görülmektedir. Bulunan kinetik sabitler yardımıyla hesaplanan  $C/C_0$  değerleri  $t$ 'ye karşı grafiğe alınarak teorik kırılma eğrileri elde edilmiş ve Şekil 5.59.'da deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.55. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Yoon-Nelson modelinden elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları

$C_0$ (mg/L)	$k_{YN}$ (L/dk)	$\tau_{teo}$ (dk)	$\tau_{deneysel}$ (dk)	$R^2$
25,7	0,0034	1274	1140	0,900
50,9	0,0035	1037	960	0,935
101,6	0,0042	835	730	0,951
152,3	0,0050	502	410	0,907
202,1	0,0060	350	300	0,910



Şekil 5.59. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel(II) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde Yoon-Nelson modeline göre elde edilen kırılma eğrileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması ( $T=25^{\circ}C$ ,  $Q=1.2$  mL/dk,  $pH=6.0$ ,  $d_p=500$   $\mu m$ ,  $W=5.0$  g)



## 5.8. İki Bileşenli Dolgulu Kolon Kitosan-Kil Kompozit Adsorbent Çalışmaları

### 5.8.1. Sabit Kadmiyum(II) Derişimlerinde Besleme Nikel(II) Derişiminin Nikel(II) ve Kadmiyum(II) Adsorpsiyonlarına Etkisi

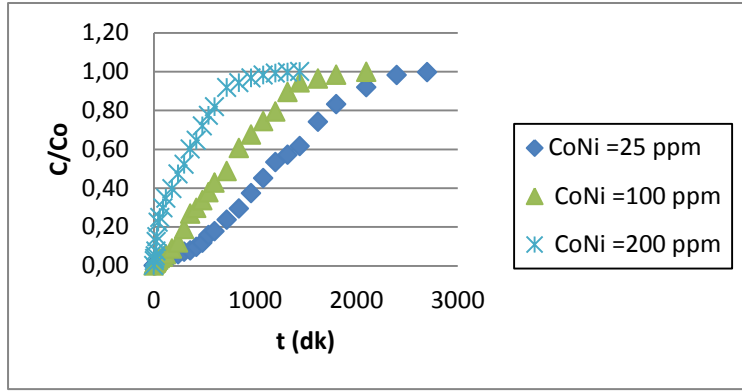
Dolgulu kolonda kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonları ikili karışımlarının kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonu, 25°C sabit sıcaklıkta, pH 6.0'da ve 1.2 mL/dk sabit akış hızında gerçekleştirilmiştir. Her deney seti için kadmiyum(II) derişimi 25, 100 ve 200 mg/L'de sabit tutulurken, nikel derişimi 25, 100 ve 200 mg/L olarak değiştirilmiştir. Her bir sabit kadmiyum(II) derişiminde, farklı nikel(II) derişimleri için elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.60.'da verilmiştir. Şekilden çalışılan her bir sabit kadmiyum(II) derişiminde karışımdaki besleme nikel(II) derişimi arttıkça kırılma eğrilerinin dikleştiği ve kırılma zamanının azaldığı görülmektedir. Karışımdaki kadmiyum(II) iyon varlığının nikel(II) adsorpsiyonunu arttırdığı yine şekillerden gözlenmektedir.

Her bir sabit kadmiyum(II) iyon derişiminde değişen besleme nikel(II) derişimleri için elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan nikel(II) ve kadmiyum(II) miktarları, toplam adsorplanan miktarlar, her bir bileşen için % kolon performans değerleri ve toplam % kolon performans değerleri Çizelge 5.56.'da verilmiştir. Çizelgeden çalışılan her bir sabit kadmiyum(II) derişiminde karışımdaki nikel(II) derişimi arttıkça dengede adsorplanan nikel(II) derişim miktarının arttığı, % kolon performansının azaldığı, ortamdaki kadmiyum(II) derişimindeki artışın ise nikel(II) kolon adsorpsiyon kapasitesini ve verimini arttırdığı gözlenmektedir.

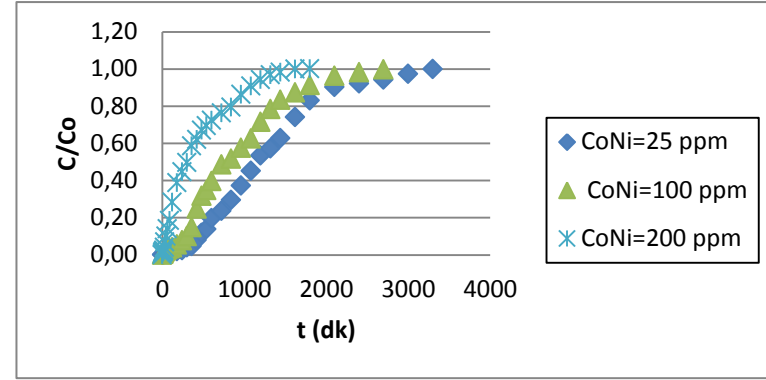
Örneğin ortamda kadmiyum(II) iyonu olmadığı durumda 25 mg/L besleme nikel(II) derişimi için dengede adsorplanan miktar 7,4 mg/g ve kolon performans değeri % 45,0 iken; aynı nikel(II) derişiminde, ortamdaki kadmiyum(II) iyon derişimi 100 mg/L'ye çıkarıldığında dengede adsorplanan nikel(II) miktarı 11,0 mg/g ve kolon performans değeri 50,0 olarak saptanmıştır. Bu durumda nikel(II) kolon performansı % 45'den % 50 değerine artmıştır.

Çizelge 5.56. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II)+nikel(II) ikili karışımlarının adsorpsiyonunda, sabit kadmiyum(II) iyon derişimlerinde besleme nikel(II) derişiminin değiştirilmesi ile elde edilen dengede adsorplanan nikel(II), kadmiyum(II), toplam adsorplanan kadmiyum(II)+nikel(II) miktarları ve tekli ve toplam % P değerleri

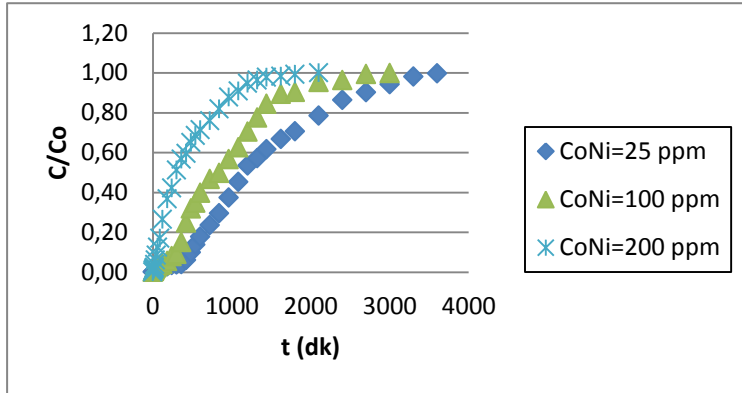
$C_{oNi}$ (mg/L)	$C_{oCd}$ (mg/L)	% P Ni(II)	$q_{den Ni}$ (mg/g)	% P Cd(II)	$q_{den Cd}$ (mg/g)	% top P	$q_{den (Cd+Ni)}$ (mg/g)
25,5	0	45,0	7,4	0	0	45,0	7,4
100,8	0	38,4	19,5	0	0	38,4	19,5
201,7	0	31,9	22,2	0	0	31,9	22,2
25,5	25,2	47,6	9,6	46,5	5,9	47,1	15,5
100,8	25,2	40,5	26,5	45,1	4,9	41,4	41,9
201,7	25,2	33,9	29,5	44,3	4,8	35,0	47,8
25,5	100,4	50,0	11,0	39,5	15,4	41,6	15,9
100,8	100,4	41,8	30,4	37,1	12,9	39,5	43,2
201,7	100,4	34,9	35,5	36,2	12,6	35,4	51,0
25,5	201,3	50,7	11,2	31,5	18,2	33,6	16,0
100,8	201,3	43,5	31,6	29,7	15,5	34,3	44,1
201,7	201,3	35,3	35,9	29,0	15,1	32,1	51,0



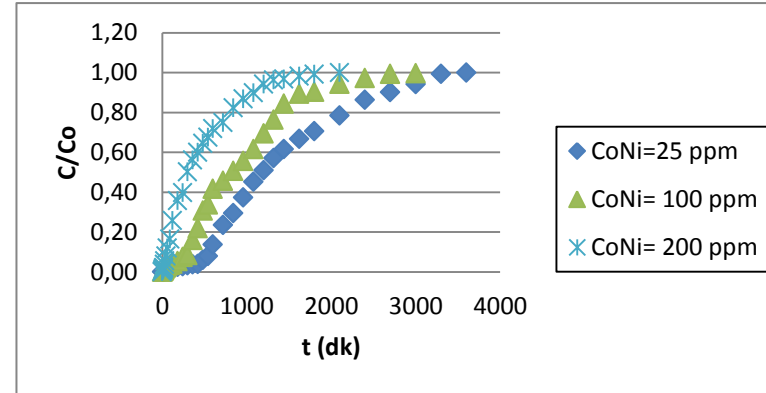
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 5.60. Dolgulu kolonda her bir sabit kadmiyum(II) derişiminde, farklı nikel(II) derişimleri için elde edilen nikel(II) kırılma eğrileri; a)  $C_{oCd}=0$  mg/L, b)  $C_{oCd}=25$  mg/L c)  $C_{oCd}=100$  mg/L d)  $C_{oCd}=200$  mg/L ( $T= 25^{\circ}C$ ,  $pH= 6.0$ ,  $Q=1,2$  mL/dak,  $d_p=500$   $\mu m$ ,  $W=5.0$  g).

### **5.8.2. Sabit Nikel(II) Derişimlerinde Besleme Kadmiyum(II) Derişiminin Kadmiyum(II) ve Nikel(II) Adsorpsiyonlarına Etkisi**

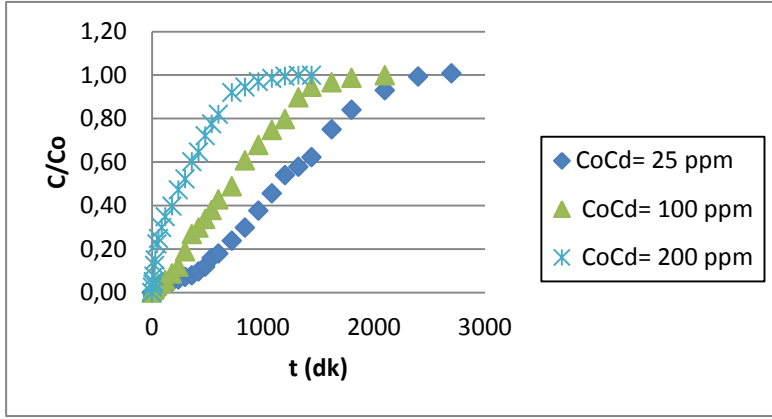
Dolgulu kolonda kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonları ikili karışımlarının kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonu, 25°C sabit sıcaklıkta, pH 6.0'da ve 1.2 mL/dk sabit akış hızında gerçekleştirilmiştir. Her deney seti için nikel(II) derişimi 25, 100 ve 200 mg/L'de sabit tutulurken, kadmiyum(II) derişimi 25- 100 ve 200 mg/L olarak değiştirilmiştir. Her bir sabit nikel(II) derişiminde, farklı kadmiyum(II) derişimleri için elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.61.'de verilmiştir. Şekilden çalışılan her bir sabit nikel(II) derişiminde karışımdaki besleme kadmiyum(II) derişimi arttıkça kırılma eğrilerinin dikleştiği ve kırılma zamanının azaldığı görülmektedir. Karışımdaki nikel(II) iyon varlığının kadmiyum (II) adsorpsiyonunu azalttığı gözlenmektedir.

Her bir sabit nikel(II) iyon derişiminde değişen besleme kadmiyum(II) derişimleri için elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) ve nikel(II) miktarları, toplam adsorplanan miktarlar, her bir bileşen için % kolon performans değerleri ve toplam % kolon performans değerleri Çizelge 5.57.'de verilmiştir. Çizelgeden çalışılan her bir sabit nikel(II) derişiminde karışımdaki kadmiyum(II) derişimi arttıkça dengede adsorplanan kadmiyum derişim miktarının arttığı, % kolon performansının azaldığı, ortamdaki nikel(II) derişimindeki artışın ise kadmiyum(II) adsorpsiyonunu azalttığı görülmektedir.

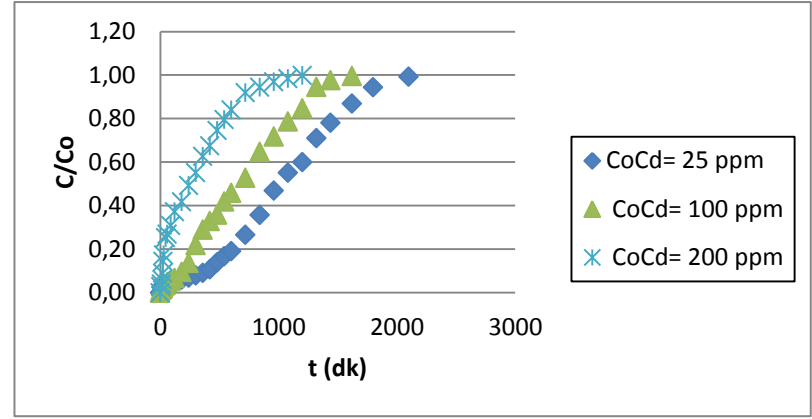
Örneğin ortamda nikel(II) iyonu olmadığı durumda 25 mg/L besleme kadmiyum(II) derişimi için dengede adsorplanan miktar 7,9 mg/g ve kolon performans değeri % 48,5 iken; aynı kadmiyum(II) derişiminde, ortamdaki nikel(II) iyon derişimi 100 mg/L'ye çıkarıldığında dengede adsorplanan kadmiyum(II) miktarı 4,9 mg/g ve kolon performans değeri 45,1 olarak saptanmıştır. Bu durumda kadmiyum(II) kolon performansı % 48,5'dan % 45,1 değerine düşerek azalmıştır.

Çizelge 5.57. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II)+nikel(II) ikili karışımlarının adsorpsiyonunda, sabit nikel(II) iyon derişimlerinde besleme kadmiyum(II) derişiminin değiştirilmesi ile elde edilen dengede adsorplanan kadmiyum(II), nikel(II), toplam adsorplanan kadmiyum(II)+nikel(II) miktarları ve toplam % P değerleri

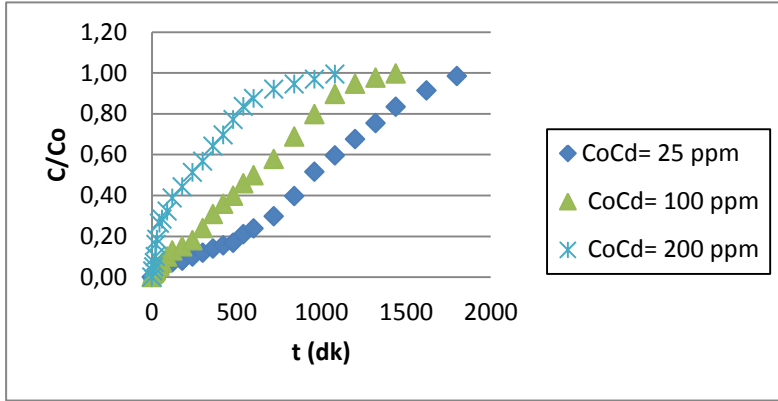
$C_{oCd}$ (mg/L)	$C_{oNi}$ (mg/L)	% P Cd(II)	$q_{den Cd}$ (mg/g)	% P Ni(II)	$q_{den Ni}$ (mg/g)	% top P	$q_{den (Cd+Ni)}$ (mg/g)
25,2	0	48,5	7,92	0	0	48,5	7,92
100,4	0	41,7	21,13	0	0	41,7	21,13
201,3	0	33,8	23,52	0	0	33,8	23,52
25,2	25,5	46,5	5,90	47,6	9,62	47,1	15,53
100,4	25,5	39,5	15,42	50,0	11,02	41,6	26,44
201,3	25,5	31,5	18,24	50,7	11,16	33,6	29,40
25,2	100,8	45,1	4,91	40,5	26,46	41,4	31,37
100,4	100,8	37,1	12,86	41,8	30,36	39,5	43,22
201,3	100,8	29,7	15,49	43,5	31,56	34,3	47,05
25,2	201,7	44,3	4,82	33,9	29,52	35,0	34,34
100,4	201,7	36,2	12,56	34,9	35,52	35,4	48,08
201,3	201,7	29,0	15,12	35,3	35,88	32,1	51,00



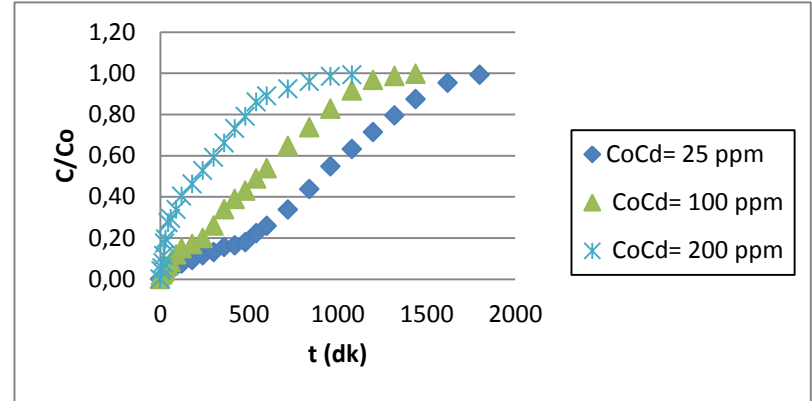
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 5.61. Dolgulu kolonda her bir sabit nikel(II) derişiminde, farklı kadmiyum(II) derişimleri için elde edilen kadmiyum(II) kırılma eğrileri; a)  $C_{0Ni}=0$  mg/L, b)  $C_{0Ni}=25$  mg/L c)  $C_{0Ni}=100$  mg/L d)  $C_{0Ni}=200$  mg/L ( $T=25^{\circ}C$ ,  $pH=6.0$ ,  $Q=1,2$  mL/dak,  $d_p=500$   $\mu m$ ,  $W=5.0$  g).

### 5.8.3 Dolgulu Kolon Kadmiyum(II) + Nikel(II) İkili Karışım Adsorpsiyonlarının Modellenmesi ve Model Sabitlerinin Bulunması

Kadmiyum(II)+Nikel(II) ikili karışımlarının kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda, karışım içindeki bileşenlerden kadmiyum(II) değerinin adsorpsiyonunu arttırıcı yönde (sinerjistik) etkilerken nikel(II) kadmiyum(II)'nin adsorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) etkilemiştir. Bu durumda kadmiyum(II)+nikel(II) ikili karışımlarının denge modellenmesi nikel(II) için sinerjistik etkileşimler için türetilmiş Langmuir modelinden (Eşitlik 3.12) kadmiyum(II) için antagonistik etkileşimler için türetilmiş Langmuir modelinden (Eşitlik 3.15) nonlineer regresyon yöntemiyle denge sabitleri bulunarak yapılmıştır. Bulunan Langmuir sabitleri ve deneysel ve teorik veriler arasındaki ortalama % hata değerleri Çizelge 5.58.'de sunulmuştur.

Çizelge 5.58. Eşitlik 3.12 ve 3.15 kullanılarak dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II)-nikel(II) ikili karışımlarının adsorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş sinerjistik ve antagonistik Langmuir adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri

Sinerjistik Langmuir		Antagonistik Langmuir	
Nikel(II)	Kadmiyum (II)	Kadmiyum (II)	Nikel(II)
$K_1 : 0,890$	$K_2 : 0,394$	$\eta_1: 1,22$	$\eta_2: 0,99$
%Hata: 13,6		%Hata: 15,0	

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI

Yapılan tez çalışmasında, kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının kitosan, kil ve kitosan-kil kompozit adsorbentlerine adsorpsiyonu kesikli sistemde başlangıç pH'ının ve başlangıç kadmiyum(II) ve nikel(II) derişimlerinin ve sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda akış hızı ve besleme kadmiyum(II) ve nikel(II) derişimlerinin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Sonuçlar kapasite ve verimlilik açısından karşılaştırılmış ve her bir sistemin matematiksel modellemesi yapılmıştır.

### 6.1. Kesikli Sistem Sonuçlarının Tartışılması

Başlangıç pH'ının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi araştırıldığında, her üç adsorbent için de kadmiyum(II) ve nikel(II)'nin adsorpsiyonunun pH 6.0'da en yüksek kapasiteyle gerçekleştiği gözlenmiştir. Çok düşük pH değerlerinde ortamdaki H<sup>+</sup> derişimi arttığı için metal iyonları ile H<sup>+</sup> iyonları arasında bir yarışma söz konusu olmakta ve adsorpsiyon azalmaktadır. pH 6-7 aralığına yükseldiğinde ortamdaki H<sup>+</sup> iyonları azaldığı için adsorpsiyon artmaktadır. pH 7'den sonra ise artışa bağlı olarak her iki metal iyonunun çökelme ve hidrolizi söz konusu olup kadmiyum(II) ve nikel(II) metal iyonlarının formları değişmektedir. Yüksek pH değerlerinde metal iyonları hidroksitleri şeklinde (M(OH)<sub>n</sub>) çökmektedir. Literatürde metal iyonlarının adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalara bakıldığında, Etçi [24]'nin çalışmasında doğal kil minerali beydellit kullanılarak yapılan Pb<sup>+2</sup> Cd<sup>+2</sup> adsorpsiyonunda da, tez çalışmasında bulunan sonuçlara benzer olarak pH 6.0 değerinde en yüksek kapasite değeri elde edilmiştir. Keleşoğlu[61]'nin ağır metallere Cu<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> iyonlarının kitin ve kitosana adsorpsiyonunu incelediği çalışmada yine benzer olarak en yüksek % giderim değerlerinin pH 6-7 aralığında olduğu gözlenmiştir.

Her iki metal iyonunun kile adsorpsiyonunda, eksi yüklü kil yüzeyinde düşük pH'larda yüzey pozitif yüklenerek adsorpsiyon azalmakta, yüksek pH'larda ise yapıda bulunan Na<sup>+1</sup> iyonları ile yer değiştirme ve elektrostatik çekimle metal iyonlarının adsorpsiyonu artmaktadır. Her iki metal iyonunun kitosana adsorpsiyonunda ise kitosan yüzeyindeki fonksiyonel amino grupları metal iyonları ile  $M^{+2} + 2(NH_2) \rightarrow [M(NH_2)_2]^{+2}$  olacak şekilde şelatlama mekanizması ile metal kompleksleri oluşturmaktadır.

Kitosan, kil katmanları arasında bulunan Na<sup>+1</sup> iyonları ile kendi yapısındaki protonlanmış amino gruplarının (NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> yer değiştirmesi ile kilin katmanları arasına girerek kitosan-kil kompozit yapısını oluşturmaktadır. Oluşan kompozitin saf su ile yıkanması sonucunda (NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> NH<sub>2</sub> formuna dönüşerek yapı nötr hale gelmektedir. Kitosan-kil kompozitindeki NH<sub>2</sub> fonksiyonel amino grubu kitosanda olduğu gibi metal iyonları ile etkileşime girerek



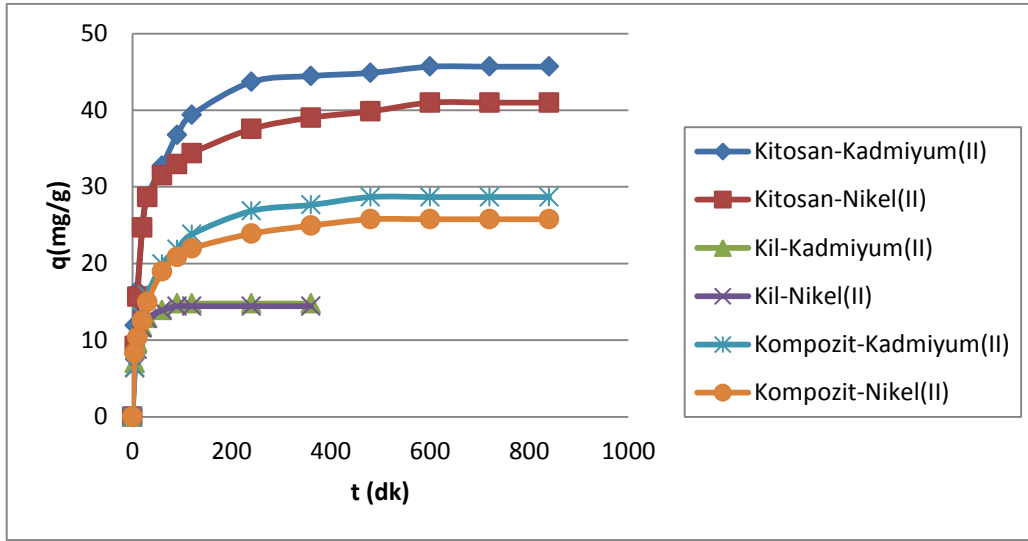
metal kompleks bileşikleri oluşturmaktadır. Ayrıca kompozit adsorbentde elektrostatik çekim mekanizması ile adsorpsiyon da gözlenmektedir.

Kesikli sistem tek bileşenli adsorpsiyon çalışmalarında her iki metal iyonunun her bir adsorbente adsorpsiyonunda başlangıç kadmiyum(II) ve nikel(II) derişiminin adsorpsiyon kapasitesi ve verimliliğine etkisi incelendiğinde ise, metal iyonu derişimindeki artışın sürücü güç  $\Delta C$ 'yi artırdığından, dengede adsorplanan kadmiyum(II) ve nikel(II) miktarlarını artırdığı, adsorpsiyon verimini ise azalttığı saptanmıştır. Her bir adsorbent için farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan metal iyonları miktarları ve % giderim değerleri Çizelge 6.1.'de toplu olarak sunulmuştur. Çizelgeden dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan kadmiyum(II)ve nikel(II) miktarlarının ve % giderim değerlerinin kitosanda en yüksek olduğu görülmektedir. Ancak kitosan-kil kompozit adsorbentin bileşim oranı hesaplamalarında kitosan temel olarak alındığında, kompozit adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin kitosana göre daha yüksek olduğu söylenebilir. Böylelikle kompozit adsorbent içindeki kitosan miktarı düşürülerek adsorbent maliyeti azaltılmıştır. Kitosana kadmiyum(II) adsorpsiyonunun nikel(II) adsorpsiyonuna göre daha yüksek kapasitede gerçekleştiği, kil ve kompozit adsorbentlerin ise her iki metal iyonunu da yaklaşık aynı kapasite ile adsorpladığı gözlenmektedir.

Çizelge 6.1. Kesikli sistemde kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının kitosana, kile ve kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda farklı başlangıç kadmiyum(II) ve nikel(II) derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) ve nikel(II) miktarları ve % giderim değerleri.

<b>Kitosan</b>					
<b>Kadmiyum(II)</b>			<b>Nikel(II)</b>		
<b>C<sub>o</sub></b> <b>(mg/L)</b>	<b>q<sub>den</sub></b> <b>(mg/g)</b>	<b>%</b> <b>Giderim</b>	<b>C<sub>o</sub></b> <b>(mg/L)</b>	<b>q<sub>den</sub></b> <b>(mg/g)</b>	<b>%</b> <b>Giderim</b>
25,8	21,67	83,9	24,6	19,55	79,4
50,9	39,39	77,3	50,2	35,04	69,8
101,3	46,98	46,3	99,5	40,49	40,6
149,7	50,96	34,0	151,4	45,17	29,8
199,4	51,75	26,3	201,7	45,59	22,6
<b>Kil</b>					
<b>Kadmiyum(II)</b>			<b>Nikel(II)</b>		
<b>C<sub>o</sub></b> <b>(mg/L)</b>	<b>q<sub>den</sub></b> <b>(mg/g)</b>	<b>%</b> <b>Giderim</b>	<b>C<sub>o</sub></b> <b>(mg/L)</b>	<b>q<sub>den</sub></b> <b>(mg/g)</b>	<b>%</b> <b>Giderim</b>
25,5	7,80	30,5	25,8	8,31	32,1
51,1	12,14	23,7	50,6	11,98	23,6
99,3	14,07	14,1	99,6	14,05	14,1
149,6	15,38	10,2	148,6	14,22	9,5
199,3	15,66	7,8	198,9	14,79	7,4
<b>Kitosan-Kil Kompoziti</b>					
<b>Kadmiyum(II)</b>			<b>Nikel(II)</b>		
<b>C<sub>o</sub></b> <b>(mg/L)</b>	<b>q<sub>den</sub></b> <b>(mg/g)</b>	<b>%</b> <b>Giderim</b>	<b>C<sub>o</sub></b> <b>(mg/L)</b>	<b>q<sub>den</sub></b> <b>(mg/g)</b>	<b>%</b> <b>Giderim</b>
25,3	17,52	69,2	24,9	16,58	66,5
51,2	25,46	49,7	51,6	24,18	46,8
100,7	29,37	29,2	100,4	26,17	26,0
151,1	30,73	20,3	150,6	27,48	18,2
201,5	31,77	15,8	200,8	28,72	14,3

Kesikli sistemde 100 mg/L kadmiyum(II) ve nikel(II) derişimlerinde her üç adsorbent ile yapılan tekli adsorpsiyon çalışmaları elde edilen birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan metal iyonları miktarlarının zamanla değişim eğrileri Şekil 6.1.'de verilmiştir. Şekilden zaman arttıkça her iki metal iyonu ve her adsorbent için adsorpsiyonun arttığı, dengeye ulaşma süresinin kil adsorpsiyonunda 1,5-2 saat, kitosan ve kompozit adsorpsiyonlarında 8-10 saat olduğu gözlenmektedir. En hızlı adsorpsiyonun kilde görülmesi yüzey adsorpsiyonu ile açıklanabilir. Diğer iki adsorbent için ise, her iki metal iyonunun adsorpsiyonunda partikül içi difüzyonun da önemli olduğu söylenebilir.



Şekil 6.1. Kesikli sistemde kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının kitosana, kile ve kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda 100 mg/L başlangıç kadmiyum(II) ve nikel(II) derişimlerinde elde edilen birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kadmiyum(II) ve nikel(II) miktarlarının zamanla değişim eğrileri

Kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının kitosan, kil ve kitosan-kil kompozitine tekli adsorpsiyonunda adsorpsiyon dengesinin matematiksel olarak tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır. Langmuir modeli adsorbent yüzeyindeki belli sayıdaki aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli bileşen derişiminde yüzeyin doygunluğa erişmesinden ötürü kirletici derişiminin artmasıyla artık daha fazla adsorpsiyonun gözlenmediği teorik bir modeldir. Freundlich modeli ise kirletici derişimi arttıkça dengede adsorplanan kirletici miktarının arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden bir modeldir. Bu iki model çalışılan derişim aralığına bağlı olarak deneysel denge verilerinin değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Genel olarak Langmuir modelinin bütün metal iyonu-adsorbent sistemelerini daha iyi tanımladığı gözlenmektedir. Kadmiyum(II) ve nikel(II)'nin kitosan,

kil ve kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonlarında elde edilen model sabitleri Çizelge 6.2’de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 6.2. Kesikli sistemde kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının kitosana, kile ve kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan adsorpsiyon sabitlerinin karşılaştırılması

	Kitosan				Kil				Kitosan-Kil Kompoziti			
	Langmuir		Freundlich		Langmuir		Freundlich		Langmuir		Freundlich	
	Q°	b	K <sub>F</sub>	n	Q°	b	K <sub>F</sub>	n	Q°	b	K <sub>F</sub>	n
<b>Cd<sup>+2</sup></b>	53,33	0,191	21,18	5,29	17,57	0,049	4,33	3,91	32,56	0,145	13,53	5,79
<b>Ni<sup>+2</sup></b>	47,17	0,154	17,63	5,06	16,14	0,060	5,15	4,76	29,13	0,166	13,40	6,58

Kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının her bir adsorbente adsorpsiyonunda hız kısıtlayan basamakların belirlenmesi ve her bir basamağa ait hız sabitlerinin bulunabilmesi için dış taraf kütle aktarım katsayıları ve iç difüzyon hız sabitleri bulunarak Çizelge 6.3’de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden her iki metal iyonu için de başlangıç derişiminin artmasıyla dış taraf kütle aktarım katsayılarının azaldığı, iç difüzyon hız sabitlerinin ise arttığı gözlenmektedir. Ayrıca her iki metal iyonu için de kitosana ait iç difüzyon sabitlerinin yüksekliği, metal iyonlarının kitosanın dış yüzeyinden iç kısımlarına doğru daha hızlı difüzlendiğini göstermektedir.

Çizelge 6.3. Kesikli sistemde 25°C’da farklı derişimlerde kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının kitosana, kile ve kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları ( $k_1$ ) ile iç difüzyon hız sabitleri (K).

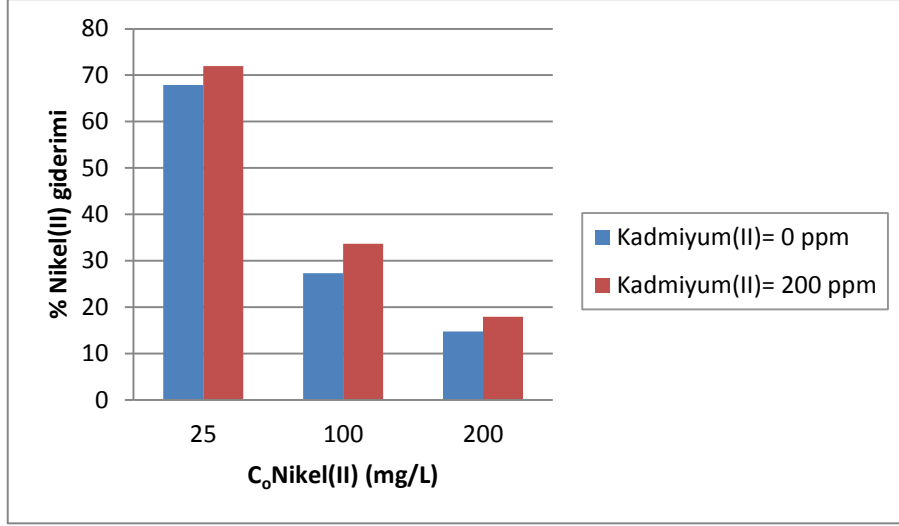
<b>Kitosan</b>				
$C_o$	<b>Kadmiyum(II)</b>		<b>Nikel(II)</b>	
	$k_1 \cdot 10^2$ (cm/dk)	K(mg/g.dk <sup>0.5</sup> )	$k_1 \cdot 10^2$ (cm/dak)	K(mg/g.dk <sup>0.5</sup> )
25 ppm	0,36	3,94	0,37	3,07
100 ppm	0,16	5,31	0,15	4,13
200 ppm	0,12	10,01	0,12	9,24
<b>Kil</b>				
$C_o$	<b>Kadmiyum(II)</b>		<b>Nikel(II)</b>	
	$k_1$ (cm/dk)	K(mg/g.dk <sup>0.5</sup> )	$k_1$ (cm/dak)	K(mg/g.dk <sup>0.5</sup> )
25 ppm	0,20	1,96	0,17	0,95
100 ppm	0,08	3,14	0,06	2,83
200 ppm	0,05	4,80	0,05	4,18
<b>Kitosan-Kil Kompoziti</b>				
$C_o$	<b>Kadmiyum(II)</b>		<b>Nikel(II)</b>	
	$k_1$ (cm/dk)	K(mg/g.dk <sup>0.5</sup> )	$k_1$ (cm/dak)	K(mg/g.dk <sup>0.5</sup> )
25 ppm	0,08	3,05	0,17	2,11
100 ppm	0,04	3,90	0,10	3,36
200 ppm	0,01	7,28	0,04	6,55

Kesikli sistemde kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının her bir adsorbente adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kinetiğinin hangi modele daha iyi uyduğunu belirlemek için, adsorpsiyon verilerine birinci ve ikinci derece pseudo (görünür) kinetik modeller uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlardan; ikinci derece kinetik modelin birinci derece kinetik modele göre tüm metal iyonu-adsorbent sistemleri için adsorpsiyon verilerine daha iyi uyduğu gözlenmiştir. Her üç adsorbent için 100 mg/L başlangıç kadmiyum(II) ve nikel(II) derişimlerinde hesaplanan birinci ve ikinci derece kinetik model sabitleri Çizelge 6.4.’de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının kile adsorpsiyonunun çok daha hızlı olmasından dolayı, elde edilen birinci ve ikinci derece kinetik sabitlerin de oldukça yüksek olduğu da gözlenmektedir.

Çizelge 6.4. Kesikli sistemde 100 mg/L başlangıç derişiminde kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının kitosana, kila ve kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda elde edilen birinci ve ikinci derece kinetik sabitler

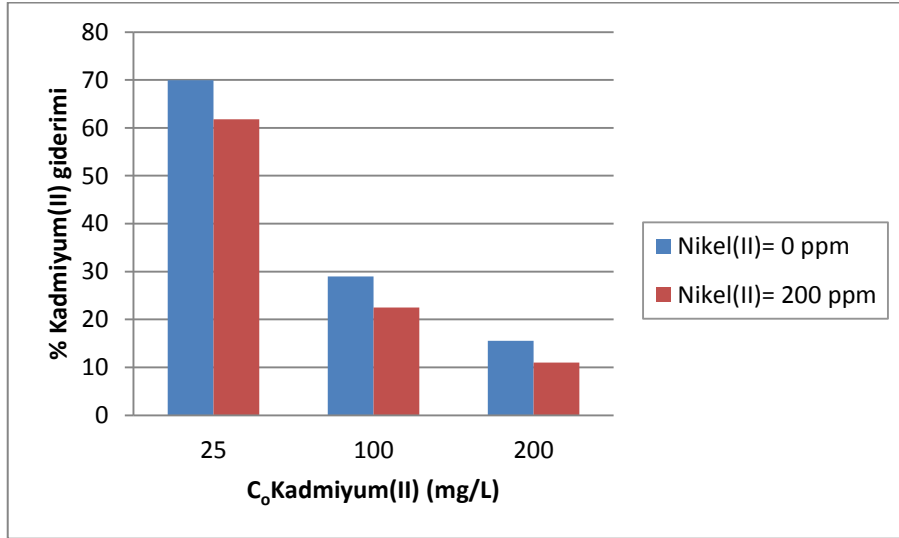
<b>Kitosan</b>			
<b>Kadmiyum(II)</b>		<b>Nikel(II)</b>	
$k_{1,ad} * 10^2$ (1/dk)	$k_{2,ad} * 10^4$ (g/mg.dk)	$k_{1,ad} * 10^2$ (1/dk)	$k_{2,ad} * 10^4$ (g/mg.dk)
2,40	11,04	1,68	18,23
<b>Kil</b>			
<b>Kadmiyum(II)</b>		<b>Nikel(II)</b>	
$k_{1,ad} * 10^2$ (1/dk)	$k_{2,ad} * 10^3$ (g/mg.dk)	$k_{1,ad} * 10^2$ (1/dk)	$k_{2,ad} * 10^3$ (g/mg.dk)
12,44	18,30	12,07	10,29
<b>Kitosan-Kil Kompoziti</b>			
<b>Kadmiyum(II)</b>		<b>Nikel(II)</b>	
$k_{1,ad} * 10^2$ (1/dk)	$k_{2,ad} * 10^4$ (g/mg.dk)	$k_{1,ad} * 10^2$ (1/dk)	$k_{2,ad} * 10^4$ (g/mg.dk)
2,40	13,13	2,19	19,00

Kesikli sistemde kadmiyum(II) ve nikel(II) ikili karışımlarının kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda bileşenlerin birbirlerinin adsorpsiyonunu nasıl etkilediğini gözleyebilmek amacıyla, bileşenlerden birinin derişimi sabit tutulup, diğersinin derişimi artırılarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerleri karşılaştırılmıştır. Şekil 6.2’de pH 6.0’da kadmiyum(II) iyonları içermeyen ve 200 mg/L kadmiyum (II) iyonları içeren ortamda nikel(II) derişimi değiştirilerek yapılan adsorpsiyon çalışmasında % nikel(II) giderimleri karşılaştırılmıştır. Şekilden görüleceği üzere ortamdaki kadmiyum(II) iyonları nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunu artırmış ve sinerjik etki yaratmıştır.



Şekil 6.2. Kesikli sistemde pH 6.0’da kadmiyum(II) içermeyen ve 200 mg/L kadmiyum(II) içeren ortamda nikel(II) derişimi değiştirilerek, yapılan adsorpsiyon çalışmasında elde edilen % nikel(II) giderimleri.

Şekil 6.3’de ise pH 6.0’da nikel(II) iyonları içermeyen ve 200 mg/L nikel(II) iyonu içeren ortamda kadmiyum(II) derişimi değiştirilerek yapılan adsorpsiyon çalışmasında % kadmiyum(II) giderimleri karşılaştırılmıştır. Şekil 6.3’den görüleceği üzere ortamdaki nikel(II) iyonları kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyonunu azaltmış ve antagonistik etki yaratmıştır.



Şekil 6.3. Kesikli sistemde pH 6.0’da nikel(II) içermeyen ve 200 mg/L nikel(II) içeren ortamda kadmiyum(II) derişimi değiştirilerek, yapılan adsorpsiyon çalışmasında elde edilen % kadmiyum(II) giderimleri.

Kitosan-kil kompozit adsorbentinin tekrar kullanılabilirliğini göstermek amacı ile kadmiyum(II) ve nikel(II)'nin adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü aynı adsorbent kullanılarak üç defa tekrarlanmıştır. Elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon verilerinden her iki metal iyonu için de adsorbentin oldukça yüksek % desorpsiyon oranına sahip olduğu, ancak adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık yarıya indiği gözlenmiştir.

## **6.2. Sürekli Sistem Dolgulu Kolon Sonuçlarının Tartışılması**

Adsorpsiyon çalışmalarının ikinci kısmını oluşturan sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının kitosan-kil kompozit adsorbentine tekli adsorpsiyonunda her iki metal iyonu için kesikli sistemde 6.0 olarak bulunan optimum pH değerinde ve 25°C'da kadmiyum(II) iyonları ile besleme akış hızının ve her bir metal iyonu-adsorbent sistemi için besleme metal iyonu derişiminin kolon kapasitesi ve kolon verimliliğine etkileri incelenmiş, ayrıca kırılma eğrileri akış hızı ve besleme derişimine bağlı olarak tahmin edilmesi ve kolon kinetik sabitlerinin bulunabilmesi için çeşitli kolon kinetik modelleri uygulanmış, bulunan kinetik sabitler yardımıyla teorik kırılma eğrileri elde edilmiş ve deneysel kırılma eğrilerine uyumu araştırılmıştır.

100 mg/L kadmiyum(II) besleme derişiminde besleme akış hızının kolon kapasitesi ve kolon verimliliği üzerine etkisi 1.2-3.5 mL/dk aralığında değiştirilerek incelendiğinde, akış hızının artması ile kırılma eğrilerinin dikleştiği kolonda alıkonma süresinin azaldığı için 1.2 mL/dk akış hızında en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve kolon performansı değerleri elde edilmiştir. En düşük akış hızında elde edilen kırılma eğrisinin şekli iç difüzyon etkilerinin önemli olduğunu gösterdiğinden bundan sonraki tüm çalışmalar bu akış hızında gerçekleştirilmiştir.

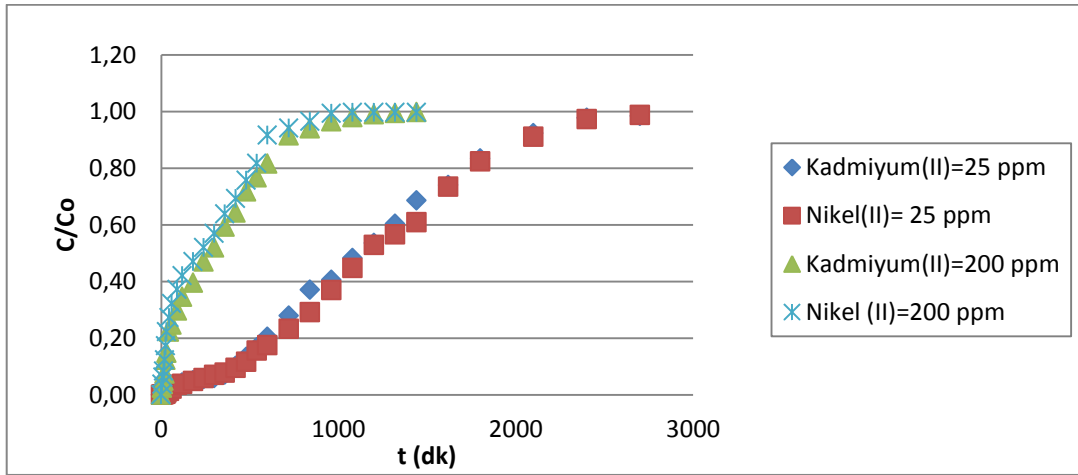
Dolgulu kolonda besleme derişiminin kolon kapasitesi ve kolon verimliliği üzerine etkisi her bir metal iyonu için 25-200 mg/L derişim aralığında incelenmiş ve çalışılan tüm derişimlerde elde edilen kapasite ve verim değerleri Çizelge 6.5'de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden besleme derişiminin artışıyla her iki bileşen için de kolon kapasitesinin arttığı, performansın azaldığı, kadmiyum(II) iyonlarının nikel(II) iyonlarına göre biraz daha yüksek kapasite ile adsorplandığı görülmektedir.

Şekil 6.4'de ise her iki bileşen için 25 ve 200 mg/L besleme derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri karşılaştırılmıştır. Grafikten her iki bileşen için besleme derişiminin artmasıyla kırılma eğrilerinin dikleştiği ve kırılma zamanının kısaldığı gözlenmektedir. Bu durum da yüksek derişim değerlerinde kolon kapasitesinin daha çabuk doygunluğa ulaşmasıyla açıklanabilir.



Çizelge 6.5. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine tekli kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen toplam ve dengede adsorplanan miktarlar ve kolon performans değerlerinin karşılaştırılması.

Kadmiyum(II)				Nikel(II)			
$C_o$ (mg/L)	$q_{top}$ (mg)	$q_{den}$ (mg/g)	%P	$C_o$ (mg/L)	$q_{top}$ (mg)	$q_{den}$ (mg/g)	%P
25,4	39,3	7,87	47,8	25,7	37,1	7,42	44,6
49,3	64,5	12,89	45,4	50,9	60,5	12,11	41,3
100,1	103,6	20,72	41,1	101,6	97,6	19,51	38,1
148,6	108,7	21,73	37,6	152,3	105,6	21,12	35,7
201,9	116,0	23,21	33,3	202,1	111,0	22,20	31,8



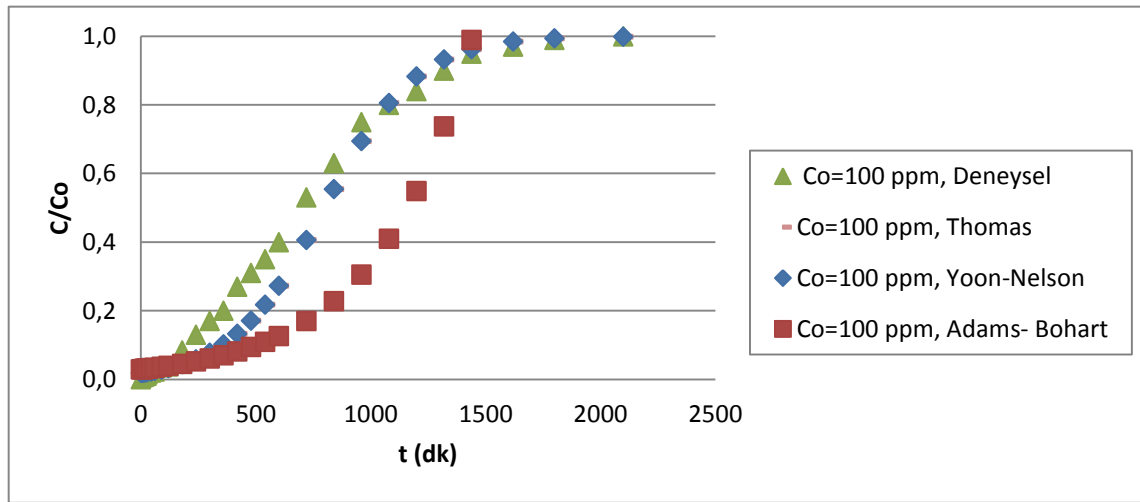
Şekil 6.4. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine 25 ve 200 mg/L besleme derişimlerinde ve 1,2 mL/dk akış hızında kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının tekli adsorpsiyonunda elde edilen kırılma eğrileri.

Kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının dolgulu kolonda tekli adsorpsiyonunda da adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanmasında Lagmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmış ve her bir modele ait adsorpsiyon sabitleri Çizelge 6.6'da sunulmuştur. Çizelgeden her iki metal iyonu için de Lagmuir modelinin sistemi daha iyi tanımladığı gözlenmektedir. Dolgulu kolon ve kesikli sistem adsorpsiyon kapasite değerleri sırasıyla karşılaştırıldığında, kadmiyum(II) iyonları için 29,78 mg/g ve 32,56 mg/g; nikel(II) iyonları için ise 29,48 mg/g ve 29,13 mg/g en yüksek adsorpsiyon kapasite değerleri elde edilmiştir. Değerlerin bu kadar yakın bulunması dolgulu kolonda çalışılan akış hızındaki alıkonma süresinin dengeye ulaşmak için yeterli olduğunu göstermektedir.

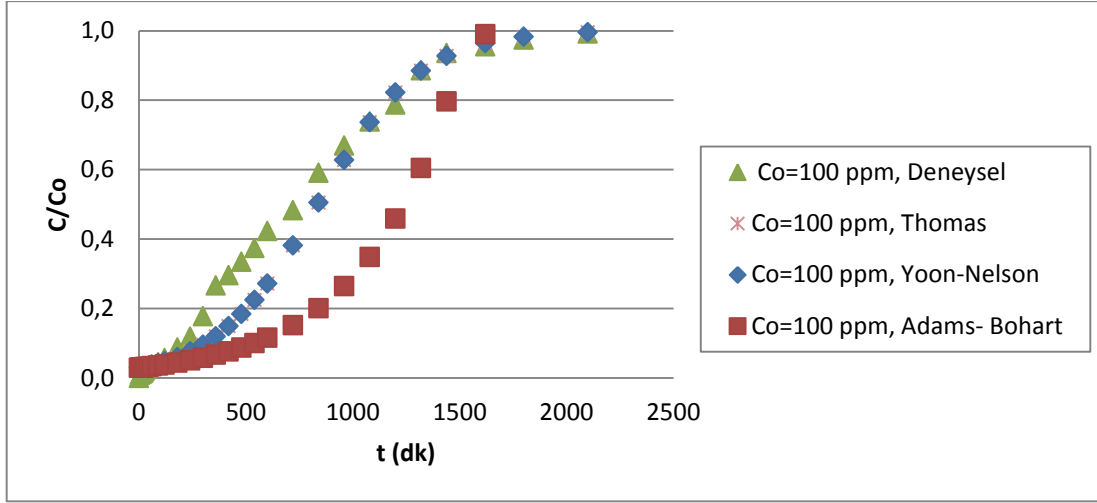
Çizelge 6.6. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine tekli kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda Lagmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitlerinin karşılaştırılması

Langmuir Modeli			Freundlich Modeli			
	$Q^0$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (mg/g (L/mg) <sup>1/n</sup> )	$n$	$R^2$
$Cd^{+2}$	29,78	0,03	0,991	3,46	2,49	0,965
$Ni^{+2}$	29,48	0,02	0,992	2,89	2,34	0,970

Kolon tasarımında kırılma eğrilerinin tahmin edilebilmesi ve kolon kinetik sabitlerinin bulunabilmesi amacıyla kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonları için elde edilen kolon verilerine Adams-Bohart (veya Wolborska), Thomas ve Yoon- Nelson modelleri uygulanmış ve son iki modelin her iki metal iyonunun kırılma eğrilerini oldukça iyi tanımladığı gözlenmiştir. Örneğin 1.2 mL/dk akış hızında ve 100 mg/L besleme derişiminde kadmiyum(II) ve nikel(II) için elde edilen deneysel veriler, Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modellerinden elde edilen teorik kırılma eğrileri ile Şekiller 6.5. ve 6.6.'da karşılaştırıldığında, Thomas ve Yoon- Nelson modellerinin deneysel kırılma eğrilerini iyi tahmin ettiği görülmektedir.

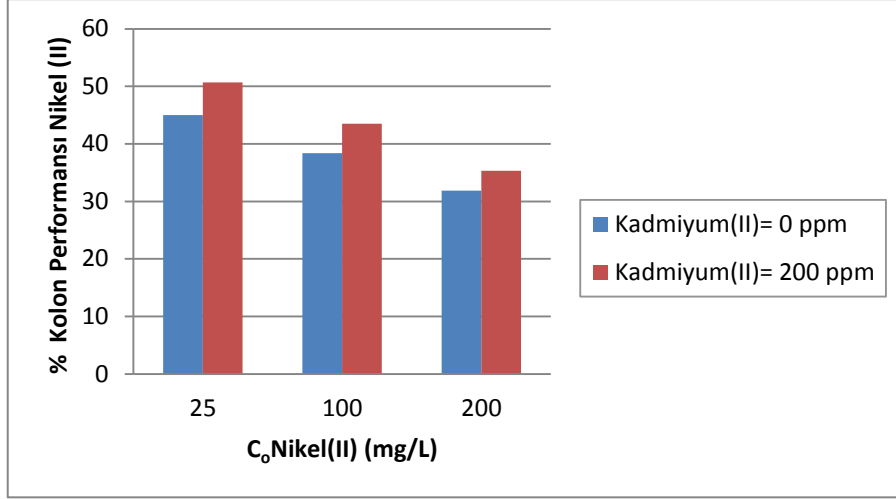


Şekil 6.5. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyonunda 100 mg/L besleme kadmiyum(II) derişiminde elde edilen deneysel kırılma eğrisi verilerinin Adams-Bohart, Thomas ve Yoon- Nelson modellerinden elde edilen teorik kırılma eğrileri ile karşılaştırılması.



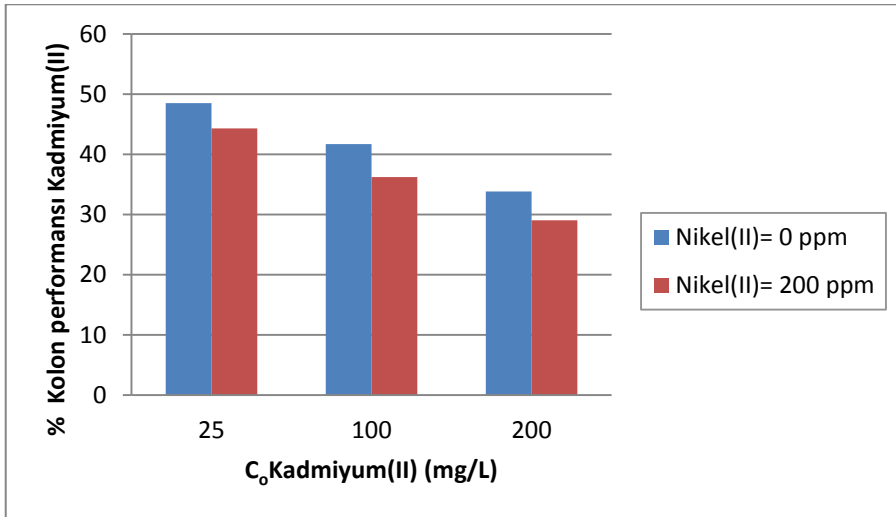
Şekil 6.6. Dolgulu kolonda kitosan-kil kompozitine nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda 100 mg/L besleme nikel(II) derişiminde elde edilen deneysel kırılma eğrisi verilerinin Adams-Bohart, Thomas ve Yoon- Nelson modellerinden elde edilen teorik kırılma eğrileri ile karşılaştırılması.

Dolgulu kolonda kadmiyum(II) ve nikel(II) ikili karışımlarının kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunda bileşenlerin birbirlerinin adsorpsiyonuna etkilerini gözleyebilmek amacıyla, bileşenlerden birinin derişimi sabit tutulup, diğzerinin derişimi arttırılarak elde edilen kolon kapasite ve % giderim değerleri karşılaştırılmıştır. Şekil 6.7'de pH 6.0'da kadmiyum(II) iyonları içermeyen ve 200 mg/L kadmiyum(II) iyonları içeren ortamda % nikel(II) kolon performans değerleri karşılaştırılmıştır. Şekilden görüleceği üzere ortamdaki kadmiyum(II) iyonları nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunu arttırmış ve sinerjik etki yaratmıştır.



Şekil 6.7. Dolgulu kolonda pH 6.0'da kadmiyum(II) içermeyen ve 200 mg/L kadmiyum(II) içeren ortamda nikel(II) derişimi değiştirilerek yapılan adsorpsiyon çalışmasında elde edilen % nikel(II) kolon performans değerleri.

Şekil 6.8'de ise pH 6.0'da nikel(II) içermeyen ve 200 mg/L nikel(II) içeren ortamda kadmiyum(II) derişimi değiştirilerek yapılan adsorpsiyon çalışmasında % kadmiyum(II) kolon performansları karşılaştırılmıştır. Şekil 6.8'den görüleceği üzere ortamdaki nikel(II) iyonları kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyonunu azaltmış ve antagonistik etki yaratmıştır.



Şekil 6.8. Dolgulu kolonda pH 6.0'da nikel(II) içermeyen ve 200 mg/L nikel(II) içeren ortamda kadmiyum(II) derişimi değiştirilerek yapılan adsorpsiyon çalışmasında elde edilen % kadmiyum(II) kolon performans değerleri.

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında, Keleşoğlu [61]'nin çalışmasında ağır metal iyonlarının ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ) kitin ve kitosan biyopolimerlerine tutunma performansları karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Kitosanın en yüksek adsorpsiyon kapasitesi  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  metal iyonları için sırasıyla 65,78 mg/g, 50,50 mg/g, 43,66 mg/g ve 42,19 mg/g bulunmuştur. Dinu ve Dragan [62] kesikli sistemde ağır metal iyonlarının ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ) kitosan-klinoptilolit kompozit adsorbentine adsorpsiyonunda en yüksek adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 11,32 mmol/g, 7,94 mmol/g, 4,209 mmol/g olarak saptamışlardır. Melichová ve Dragan [63]  $\text{Pb}^{+2}$  ve  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarının doğal bentonite adsorpsiyonunda en yüksek adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 32,68 mg/g ve 11,34 mg/g olarak tespit etmişlerdir.  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  ve  $\text{Pb}^{+2}$  iyonlarının montmorillonite kili üzerine adsorpsiyonunda en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla  $5,21 \times 10^{-2}$  mmol/g,  $6,00 \times 10^{-2}$  mmol/g  $3,9 \times 10^{-2}$  mmol/g  $5,52 \times 10^{-2}$  mmol/g olarak bulunmuştur (Chantawong [64]). Bulut ve Tez [65]'in çalışmasında  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$  iyonlarının ceviz ağacı talaşı üzerine adsorpsiyonunda ise, en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 6,68 mg/g, 4,90 mg/g ve 2,79 mg/g olarak saptanmıştır. Ji ve arkadaşları [66] selüloz asetat ve zeoliti birlikte kullanarak kompozit bir fiber elde etmiş ve kesikli sistemde  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$  iyonlarının gideriminde kullanmışlar ve en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 28,57 mg/g ve 16,95 mg/g olarak saptamışlardır. Futralan ve arkadaşları [67] kitosan-bentonit kompozit ile dolgulu kolon sisteminde  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarının adsorpsiyonunda en yüksek 14,92 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır. Yine Futralan ve arkadaşları [68] kitosan-bentonit kompozit adsorbenti ile sürekli dolgulu kolon sisteminde  $\text{Ni}^{+2}$  iyonlarının adsorpsiyonunu çalışmış, en yüksek adsorpsiyon kapasitesini 17 mg/g olarak bulmuşlardır. Arvand ve Pakseresht [69] kitosani 3,4 dimethoxy-benzaldehid ile modifiye etmiş ve bentonit üzerine kaplamıştır. Elde edilen modifiye kitosan kaplı bentonit ile kesikli sistemde  $\text{Cd}^{+2}$  ağır metal iyonunun adsorpsiyonu çalışılmış ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 217,4 mg/g olarak saptanmıştır. Tirtom ve arkadaşlarının çalışmasında [70] kitosan epiklorohidrin ile çapraz bağlanarak modifiye edilmiş ve ardından kil ile karıştırılarak kompozit tanecikler elde edilerek  $\text{Ni}^{+2}$  ve  $\text{Cd}^{+2}$  iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmış ve en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 32,36 mg/g ve 72,31 mg/g olarak bulunmuştur. Boddu ve arkadaşları [71] alümina seramik üzerine kitosan kaplayarak ürettikleri kompozit biyosorbenti  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$  iyonlarının gideriminde kullanmış ve en yüksek adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 86,2 mg/g ve 78,1 mg/g olarak saptamışlardır. Gecol ve arkadaşları [72] kitosan ve montmorillonit kili kullanarak kompozit bir biyosorbent üretmiş ve kesikli sistemde tungsten iyonlarının gideriminde kullanarak en yüksek adsorpsiyon kapasitesini 23,9 mg/g olarak bulmuşlardır.

Yapılan tez çalışmasında hem kesikli sistemde hem de sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda  $Cd^{+2}$  ve  $Ni^{+2}$  iyonlarının kitosan-kil kompozit adsorbente adsorpsiyonunda elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri (kesikli sistemde  $32,56 \text{ mg } Cd^{+2}/g$  ve  $29,13 \text{ mg } Ni^{+2}/g$ ; dolgulu kolonda  $29,78 \text{ mg } Cd^{+2}/g$  ve  $29,48 \text{ mg } Ni^{+2}/g$ ) literatürle karşılaştırıldığında oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitelerinin elde edildiğini göstermektedir.

Endüstriyel atıksularda sıklıkla karşılaşılan ağır metallere kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının doğal adsorbentlerden kitosana, kile ve kitosan-kil kompozitine tekli ve ikili adsorpsiyonunun kesikli ve sürekli dolgulu kolonda sistemde incelenmesi sonucu, kitosan ve kitosan-kil kompozit adsorbentlerin her iki metal iyonunu da oldukça yüksek kapasitelerle adsorpladığı, kompozit adsorbentin kitosan ve kile göre adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Doğal adsorbentler arasında kitosan en yüksek metal tutma kapasitesine sahip malzemelerden bir tanesidir. Bununla beraber saf kitosanın yalnız başına bir adsorbent olarak kullanılması düşük özgül ağırlığı, fiyatının yüksek oluşu ve zayıf kimyasal ve mekanik özelliklere sahip olması gibi dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle kitosan pratik uygulamalardaki kimyasal ve fiziksel dayanımının artırılması amacıyla kimyasal ve fiziksel yöntemler ile modifiye edilmektedir. Kimyasal modifikasyon genelde aldehit ve ligandların çapraz bağlanması şeklinde yapılmaktadır. Yapılan bu kimyasal işlemler adsorbent maliyetini artırmaktadır. Killer ile yapılan fiziksel modifikasyon ise diğer modifikasyona göre daha ekonomik olup, kitosan için bir destek malzemesi sağlamak ve kompozit birim kütlesi başına kullanılan kitosan miktarını azaltmaktadır. Tez çalışmasında kullanılan kompozit adsorbent, kitosan ve montmorillonit kilinin çözeltide karıştırılması gibi basit ve ucuz bir polimer-nanakompozit hazırlama yöntemi ile elde edilmiştir.

Kitosanın kil ile yapılan fiziksel modifikasyonu sonucu elde edilen kompozit adsorbentin maliyetinin kitosana göre daha ucuz, kimyasal ve fiziksel dayanımının daha iyi olması, desorpsiyon yapılabilmesi ve dolgulu kolonda kullanılabilmesi bu adsorbente seçimli olarak kullanılma avantajı sağlayacaktır.

## KAYNAKLAR

- [1] Akikol, İ., *Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar İle Sudan Ağır Metal Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2005**.
- [2] Deniz, C., *Ağır Metal ve Renk İçeren Atıksuların Gideriminin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Yöntemleriyle Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, **2010**.
- [3] Fırat, B., *Atıksulardan Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarının Yumurta Kabuğu İle Uzaklaştırılması ve Optimum Koşulların Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2007**.
- [4] Özercan, S., *Saccharomyces cerevisiae Mikroorganizması İle Ağır Metal Biyosorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2010**.
- [5] Siegel, F. R., *Environmental Geochemistry of Potential Toxic Metals*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2002**.
- [6] Filiz, E., *Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2007**.
- [7] McKay, G., *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters*, CRC Press, USA, **1996**.
- [8] Özkök, T., *Ağır Metallerin Fosfonik Asit Bazlı Bileşiklerle Gideriminin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2008**.
- [9] Cambra, K., Martinez, T., Urzelai, A., Alanzo, E., Risk analysis of a farm area near a lead- and cadmium-contaminated industrial site, *Journal of Soil Contamination*, 8, 527-540, **1999**.
- [10] Dudka, S., Miller, W.P., Permissible concentrations of arsenic and lead in soils based on risk assessment, *Water Air & Soil Pollution*, 113, 127-132, **1999**.
- [11] Argun, M.E., *Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Adsorbanlar Kullanarak Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu*, Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya **2007**.
- [12] Molla, Ş., *Sulu Ortamda İkili Ağır Metal Karışımlarının Ayrılması ve Geri Kazanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2007**.
- [13] Paşaoğlu, G., *Tekli ve İkili Ağır Metal İyonu İçeren Sistemlerde Çeşitli Candida Türlerinin Büyüme Kinetiğinin ve Metal Biyobirikiminin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2009**.
- [14] Altun, T., *Düşük Maliyetli Bazı Adsorbanlar Kullanılarak Ağır Metallerin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya **2009**.

- [15] Gurnham, C.F., *Industrial Waste Water Control*, Academic Press, USA, 168-199, 221-285, 339-357, **1965**.
- [16] Atımtay, A., Yetiş, Ü., *Atıksu Özellikleri ve Analizleri, Endüstriyel Atıksu Arıtımı*, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayınları, Ankara, Bölüm 3, 67-83, **1992**.
- [17] Patterson, J.W., *Waste Water Treatment*, Science Publishers Inc, USA, 43-55, 59-67, 69-81, **1977**.
- [18] D.S.İ., *Metal Kaplama Sanayi Atıksuları*, D.S.İ. Genel Müdürlüğü, Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı Yayını, Ankara, Kİ-703, **1980**.
- [19] Can, O.T., *Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Atıksu ve Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, **2002**.
- [20] Beyazıt, N., Peker, İ., *Atık Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Giderim Yöntemleri, I. Atık Su Sempozyumu*, Kayseri, 209-215, **1998**.
- [21] Gönenç, I.E., *Endüstriyel Atıksuların Ön Arıtması*, Su Kirlenmesi Araştırmaları Türk Milli Komitesi Teknoloji İletimi Semineri, İstanbul Sanayi Odası, 16-19, **1991**.
- [22] Akçay, D., *Kitosan/kil Kompozitin Hazırlanması ve Sulu Çözeltilerden Pestisit Adsorpsiyonu İçin Kullanılması*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2011**.
- [23] Kızılkaya, B., *Balık Kemikleri Kullanılarak Sulu Ortamdan Ağır Metal Giderimi*, Doktora Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, **2011**.
- [24] Etçi, Ö., *Ağır Metal İçeren Atıksulardan Doğal Kil Minerali Beydellit ile Kadmiyum ve Kurşun Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, **2008**.
- [25] Pollard, S.T.J., Fowler, G.D., Sollars C.J., Perry, R., Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment a review, *Science of the Total Environment*, 116, 31-52, **1992**.
- [26] Yazgan, İ., *Kitosanın Kimyasal Modifikasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir , **2010**.
- [27] Şahin, M., *Kitosanın Schiff Baz Türevlerinin Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, **2007**.
- [28] Gökçe, Y., *Kitosan Nanoparçacıkların Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2008**.
- [29] Demir, A., Seventekin, N., Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3-2, 92-103, **2009**.



- [30] Bektaş, N., *Modifiye Montmorillonitlerin Hazırlanması ve Adsorpsiyon Kinetiklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2009**.
- [31] Yalçınkaya, S.E., *Nanokil – Polimer Kompozitlerinin Sentez ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2008**.
- [32] Kasırğa, Y., *Kitosan/Montmorillonit Nanakompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, **2011**.
- [33] Baysal, G., *İyonik Sıvılarla Modifiye Edilmiş Montmorillonitle Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması*, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, **2010**.
- [34] Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A.Y., Demircan, Z., Biosorption of iron (III)-cyanide complex anion to *Rhizopus arrhizus*: Application of the adsorption isotherms, *Process Biochemistry*, 34, 483-495, **1999**.
- [35] Ng, C., Losso, J.N., Marshall, W.E., Rao, M., Physical and chemical properties of selected agricultural byproduct-based activated carbons and their ability to adsorb geosmin, *Bioresource Technology*, 84, 177-175, **2002**.
- [36] Wong, Y.C., Szeto, Y.S., Cheung, W.H., McKay, G., Adsorption of acid dyes on chitosan-Equilibrium isotherm analyses, *Process Biochemistry*, 39, 693-702, **2004**.
- [37] Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361-1403, **1918**.
- [38] Weber, J.R., *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley Interscience, USA. **1972**.
- [39] Treybal, R.E., *Mass Transfer Operation*, McGraw Hill, Kogakusha Ltd, Tokyo, **1980**.
- [40] Aksu, Z., *Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden *Chlorella vulgaris*'e adsorpsiyonunun kesikli düzende karıştırılmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara, **1988**.
- [41] Aksu, Z., *Biosorption of heavy metals by microalga in batch and continuous systems, in wastewater treatment with alga*, Landes Bioscience Publishers, Germany, 37-51, **1998**.
- [42] Freundlich, H., Adsorption in Solution, *Physical Chemistry Society*, 40, 1361-1368, **1906**.
- [43] Aksu, Z., Tezer, S., Equilibrium and kineting modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature, *Process Biochemistry*, 36, 431-439, **2000**.
- [44] Kodal, S.P., *Değişik Biyosorbentlerle Tekli ve İkili Yüzey Aktif Madde ve Boyarmadde Biyosorpsiyonunun İncelenmesi ve Yüzey Aktif Maddenin Boyarmadde*

*Biyosorpsiyonu Üzerine Etkilerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2010**.

- [45] Mameri, N., Boudries N., Addour, L., Batch zinc biosorption by a bacterial non-living *Streptomyces rimosus* biomass, *Water Research*, 33, 1347-1354, **1999**.
- [46] Ruiz, M., Sastre, A. M., Guibal, E., Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan, *Reactive & Functional Polymers*, 45, 155-173, **2000**.
- [47] McKay, G., Poots, J.P., Kinetics and Diffusion Processes in Colour Removal from Effluent using Woods as an Adsorbent, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 30, 279-292, **1980**.
- [48] Singh, D. M., Rupainwar, D.C., Prasad. G., Jayaprakas, K. C., Studies on the Cd(II) removal from water by adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, 60, 29-40, **1998**.
- [49] Tseng, R.L., Wu, F.C., Juang, R.S., Effect of complexing agents on liquid-phase adsorption and desorption of copper (II) using chitosan, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 533-538. **1999**.
- [50] Bruce, R.L., Broadwood, N.V., King, D.G., Kinetics of wool dyeing with acid dyes, *Textile Research Journal*, 70, 525-531, **2000**.
- [51] Morais, L.C., Freitas, O.M., Gonçalves, E.P., Vasconcelos, L.T., Gonzales Beça, C.G. Reactive dyes removal from wastewater by adsorption on eucalyptus bark: Variables that define process, *Water Research*, 33, 979-988, **1999**.
- [52] Demircan, Z., *Adsorpsiyon Kolonlarında 'Break-through' Eğrilerinin Sayısal Çözüm Teknikleri ile Tahmin Edilmesi. Manyetik Olarak Stabilize Edilmiş Akışkan Yataklardaki Uygulamalar ve Deneysel Veriler ile Karşılaştırılması: Ağır Metal İyonlarının Sorpsiyonu*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2001**.
- [53] Gönen, F., *Endüstriyel atıksulardaki fenol ve ağır metal iyon karışımlarının, granüler aktif karbon ve mikroorganizma sistemlerine adsorpsiyonunun dolgulu kolon reaktörde incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara, **2000**.
- [54] Talarposhti, A.M., Donnelly, T., Anderson, G.K., Colour removal from a simulated dye wastewater using a two phase anaerobic packed bed reactor, *Water Research*, 35, 425-432, **2001**.
- [55] Aksu, Z., Recative dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*, *Process Biochemistry*, 38, 1437-1444, **2003**.
- [56] Bohart, G., Adams, E.Q., Some aspects of behaviour of charcoal with respect to chlorine, *Journal of American Chemical Society*, 42, 523-544, **1920**.
- [57] Wolborska, A., Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution, *Water Research*, 23, 85-91, **1989**.
- [58] Thomas, H.C., Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *Journal of American Chemical Society*, 66, 1664-1666, **1944**.

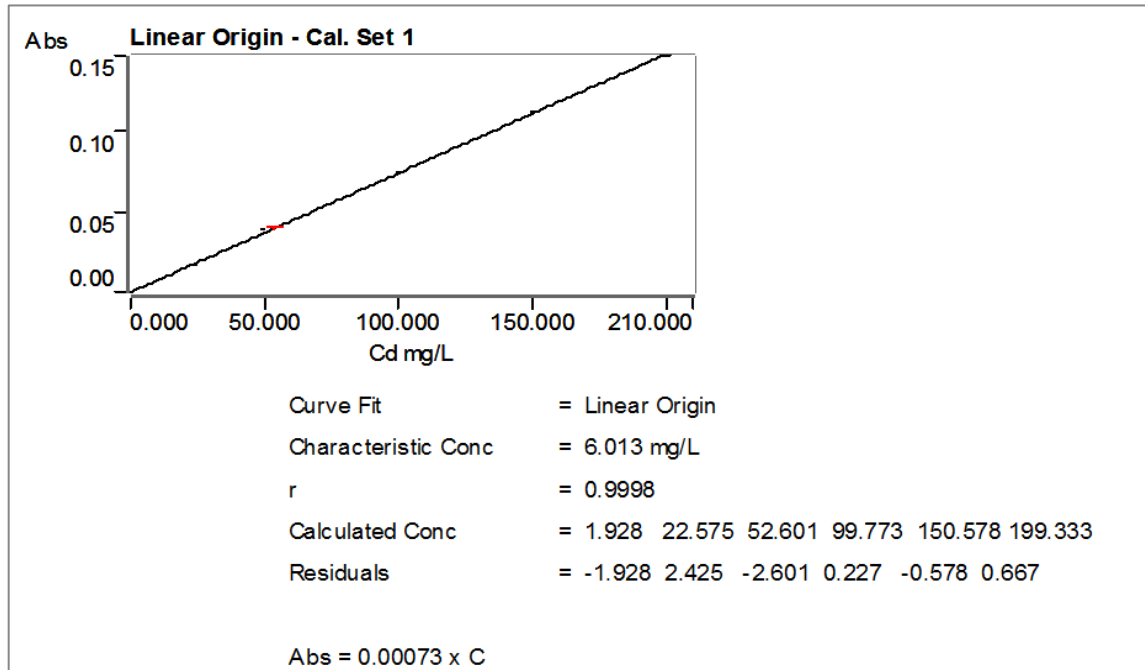
- [59] Yoon, Y.H., Nelson, J.H., Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service time, *American Industrial Hygiene Association Journal*, 45, 509-516, **1984**.
- [60] Yavuz, H., *Fatsa-Arpalık Köyü (Ordu, KD Türkiye) Yöresi Bentonit Oluşumlarının Mineralojik ve Jeokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Kullanım Alanlarının Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Konya, **2010**.
- [61] Keleşoğlu, S., *Comparative adsorption studies of heavy metal ions on chitin and chitosan biopolymers*, Master of Science, İzmir Institute of Technology, Graduate School of Engineering and Science, İzmir, **2007**.
- [62] Dinu, M.V., Dragan, E.S., Evaluation of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: Kinetics and isotherms, *Chemical Engineering Journal*, 160, 157-163, **2010**.
- [63] Melichová, Z., Hromada, L., Adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions from aqueous solutions on natural bentonite, *The Polish Journal of Environmental Studies*, Vol 22 No 2, 457-464, **2013**.
- [64] Chantawong, V., Adsorption of heavy metals by montmorillonit, *The Joint International Conference on "Sustainable Energy and Environment (SEE)"*, 1-3 December, Hua Hin, Thailand, **2004**.
- [65] Bulut, Y., Tez, Z., Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption, *Journal of Environmental Sciences*, 19, 160-166, **2007**.
- [66] Ji, F., Li, C., Tang, B., Xu, J., Lu, G., Liu, P., Preparation of cellulose acetate/zeolite composite fiber and its adsorption behavior for heavy metal ions in aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 209, 325-333, **2012**.
- [67] Futralan, C.M., Kan, C.C., Dalida, M.L., Pascua, C., Wan, M.W., Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite, *Carbon hydrate Polymers*, 83, 697-704, **2011**.
- [68] Futralan, C.M., Kan, C.C., Dalida, M.L., Pascua, C., Hsien, K.J., Nickel removal aqueous solution in fixed bed using chitosan-coated bentonite, *Sustainable Environment Research*, 21(6), 361-367, **2011**.
- [69] Arvand, M., Pakseresht, M.A., Cadmium adsorption on modified chitosan-coated bentonite: batch experimental studies, *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 88, 572-578, **2012**.
- [70] Tirtom, V.N., Dinçer, A., Becerik, S., Aydemir, T., Çelik, A., Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan-clay composite beads in aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 197, 379-386 **2012**.
- [71] Boddu, V.M., Abburi, K., Randolph, A.J., Smith, E.D., Removal of copper(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions by a composite chitosan biosorbent, *Separation Science and Technology*, 43, 1365-1381, **2008**.

- [72] Gecol, H., Miakatsindila, P., Ergican, E., Hiibel, S.R., Biopolymer coated clay particles for the adsorption of tungsten from water, *Desalination*, 197, 165-178 **2006**.

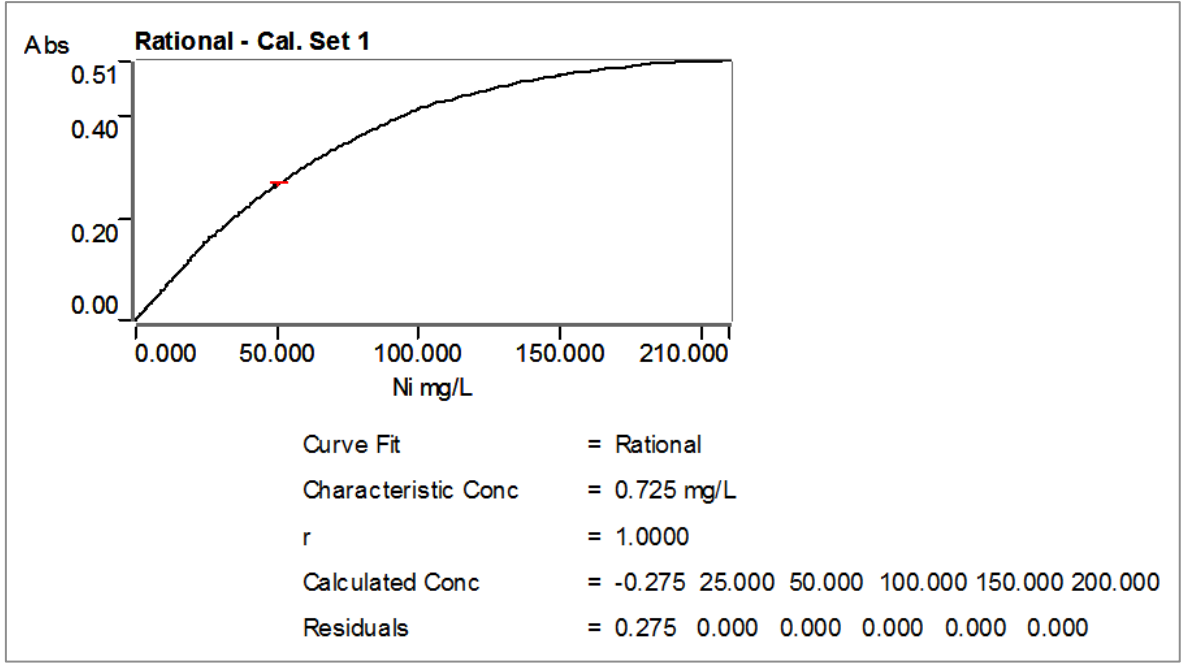
## EKLER

### EK 1. Kadmiyum(II) ve Nikel(II) Analizleri

Adsorpsiyon süresince çözeltilerde adsorplanmadan kalan kadmiyum(II) ve nikel(II) iyon derişimleri adsorpsiyon işleminin başlangıcında ve belirli zaman aralıklarında örnek alınarak Agilent marka AAS cihazı ile ölçülmüştür. Rutin analizlere geçmeden stok standartlar kullanılarak 25-200 mg/L aralığında değişen derişimlerde metallere ait standartlar hazırlanmış, bu standartlar AAS cihazına okutulmuş, cihazda bulunan Spectra yazılım programı yardımıyla da derişim-absorbans arasındaki kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil E.1.1 ve Şekil E.1.2). Bu grafikler yardımıyla deney ortamından alınan metal iyonu örneklerinin AAS’de okumaları yapıldıktan sonra derişimleri tayin edilmiştir. Metal iyonunun derişimindeki azalmaya bağlı olarak adsorpsiyon kapasite değerleri bulunmuştur.



Şekil E.1.1. Kadmiyum(II) kalibrasyon grafiği



Şekil E.1.2. Nikel(II) kalibrasyon grafiği

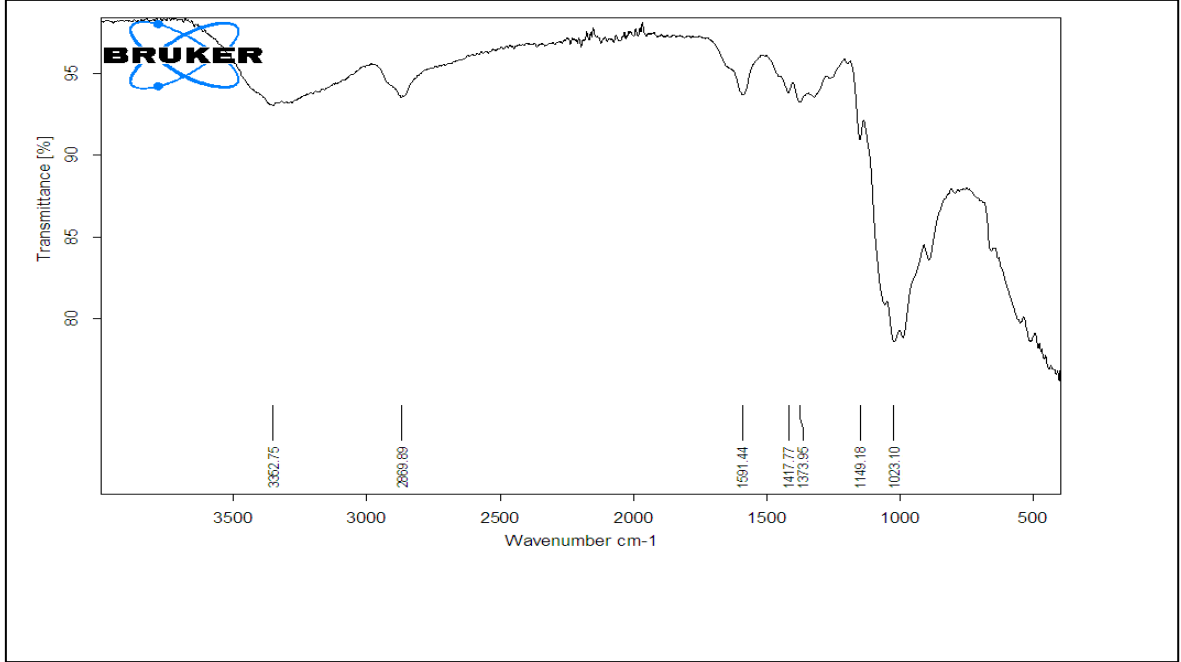
AAS ile çalışma koşulları aşağıdaki çizelgede yer almaktadır:

Çizelge E.1. AAS çalışma koşulları

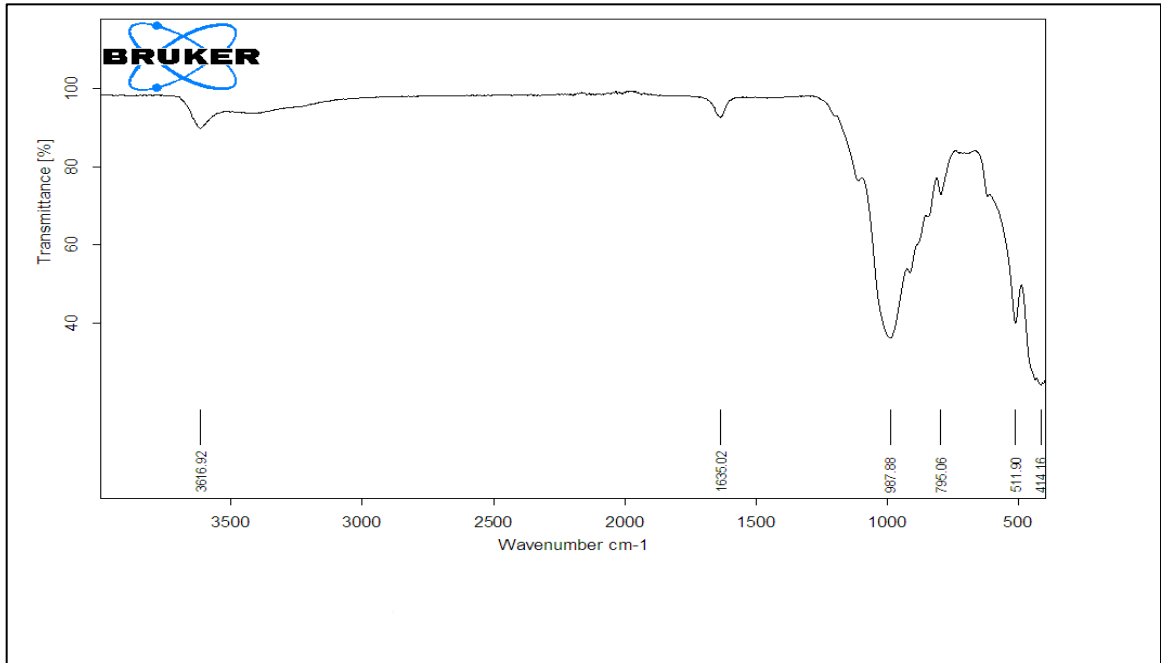
Elementlere ait okuma koşulları	Cd	Ni
Dalga boyu (nm)	326,1	351,5
Yarık Aralığı (nm)	0,5	0,2
Alev Tipi	Hava/ Asetilen	Hava/ Asetilen
Hava Akışı (L/dk)	13,50	2,0
Asetilen Akışı (L/dk)	13,50	2,0

## EK 2. FTIR ANALİZLERİ

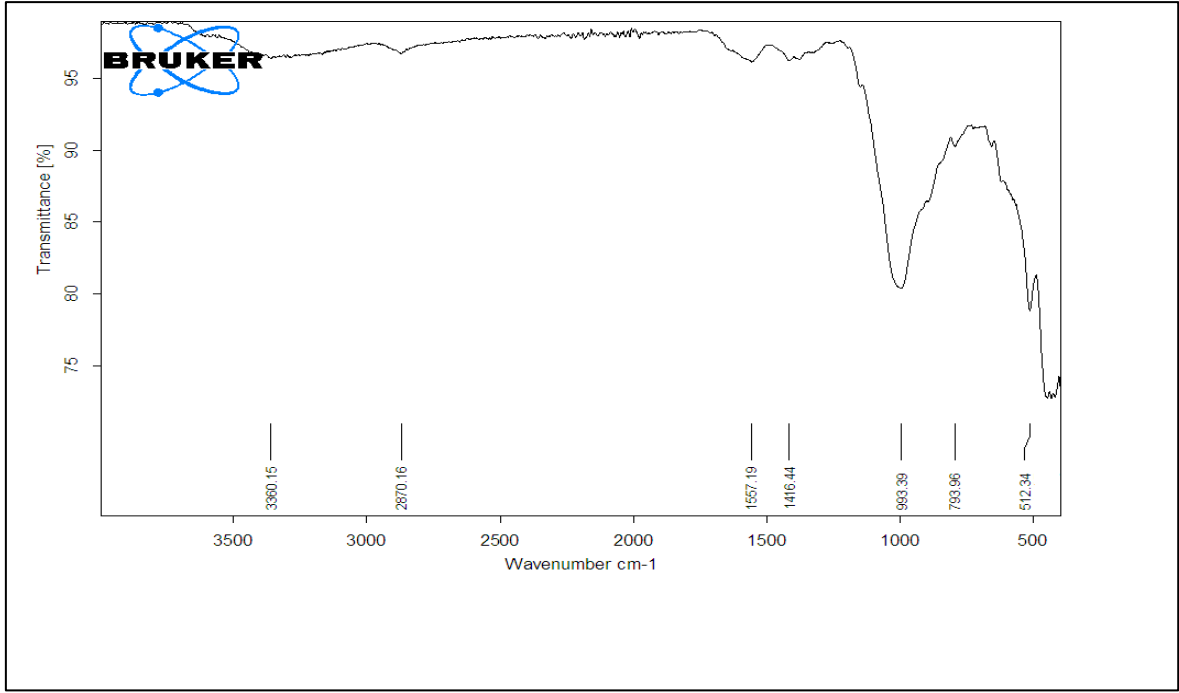
Kitosan, kil ve kitosan-kil kompozit adsorbentlerine ait FTIR spektrumları Bruker Alpha-P marka FTIR cihazında ATR ünitesi kullanılarak elde edilmiştir. Bulunan spektrumlar Şekil E.2.1., Şekil E.2.2., ve Şekil E.2.3.'de gösterilmiştir.



Şekil E.2.1. Kitosana ait FTIR spektrumu



Şekil E.2.2. Kile ait FTIR spektrumu



Şekil E.2.3. Kitosan-Kil kompozitine ait FTIR spektrumu



### EK 3. ÖZGÜL YÜZEY ALANI A’NIN HESAPLANMASI

Eşitlik 3.18’in grafiksel değerlendirilmesinden  $k_1$ ’nin bulunabilmesi için özgül yüzey alanının hesaplanması gerekmektedir. Partiküllerin küresel olduğu kabulüyle, özgül yüzey alanı, her bir adsorbent için aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

a) Kitosan:

$$d_p = 0,002 \text{ cm}$$

$$\rho = 300 \text{ g/L}$$

$$X_o = 1 \text{ g/L}$$

$$A = \frac{6X_o}{d_p \rho} = \frac{6 \times 1(\text{g/L})}{0,002(\text{cm}) \times 300(\text{g/L})} = 10 \text{ cm}^{-1}$$

b) Kil:

$$d_p = 0,015 \text{ cm}$$

$$\rho = 2300 \text{ g/L}$$

$$X_o = 1 \text{ g/L}$$

$$A = \frac{6X_o}{d_p \rho} = \frac{6 \times 1(\text{g/L})}{0,015(\text{cm}) \times 2300(\text{g/L})} = 0,173 \text{ cm}^{-1}$$

c) Kitosan-Kil Kompoziti:

$$d_p = 0,05 \text{ cm}$$

$$\rho = 800 \text{ g/L}$$

$$X_o = 1 \text{ g/L}$$

$$A = \frac{6X_o}{d_p \rho} = \frac{6 \times 1(\text{g/L})}{0,05(\text{cm}) \times 800(\text{g/L})} = 0,15 \text{ cm}^{-1}$$

## ÖZGEÇMİŞ

### Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Kazım SEZER  
Doğum yeri : Beypazarı/ANKARA  
Medeni Hali : Evli  
E-posta : kazim.sezer@gthb.gov.tr  
Adresi : Ayvalı Mah. 159. Cad. No14/8 Keçiören-ANKARA

### Eğitim

Lisans : 1998-2002; Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi,  
Kimya Mühendisliği Bölümü  
Yüksek Lisans : 2008-2010; Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi,  
Kimya Mühendisliği Bölümü  
Doktora : 2011-2015; Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi,  
Kimya Mühendisliği Bölümü

### Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce, 2012 KPDS: 86,25

### İş Deneyimi

06.2012- Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Ulusal Gıda Referans  
Laboratuvarı/Ankara  
10.2007-06.2012 Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Ankara Ziraî Mücadele Merkez Araştırma  
Enstitüsü/Ankara  
06.2004-10.2007 Amasya Şeker Fabrikası/Amasya  
01.2004-06.2004 Öncü Plastik Ltd.Şti./Ankara

### Deneyim Alanları

Mineral Analizleri, Bitki Koruma Ürünleri (Pestisit) Kalite Kontrol ve Ruhsat Analizleri,  
Üretim Mühendisi, Üretim-Kalite Kontrol Mühendisi

### Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

### Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

### Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

-